

РОЛЬ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.И. Вигдорович¹, С.В. Мищенко², Л.Е. Цыганкова³, Н.В. Шель¹

Кафедры: «Химия» (1); vits21@mail.ru; «Автоматизированные системы и приборы» (2), ГОУ ВПО «ТГТУ»; кафедра аналитической и неорганической химии, ГОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина» (3)

Ключевые слова и фразы: диффузия; интерметаллид; кластер; твердый раствор; фазовая перегруппировка.

Аннотация: Рассмотрена роль кластерных образований в механизме фазовой перегруппировки интерметаллических фаз и твердых растворов в системе А–В с образованием фазовых составляющих, обогащенных более стойким компонентом В. Высказано предположение о существовании реакционноспособных и неакционноспособных кластеров и протекании внутри- и межкластерной диффузии.

Растворение интерметаллических фаз в растворах электролитов тесно связано, в ряде случаев, с кластерообразованием. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Пусть имеется интерметаллид типа $A_{m_1}B_{n_1}$, где $m_1 \neq n_1$ и $m_1 \geq 1$ и $n_1 \geq 1$. Скорости ионизации компонентов из твердофазного образования в растворе электролита равны соответственно i_A и i_B (А – более, В – менее электрохимически активный компонент фазы), X_A и X_B – мольные доли компонентов А и В в сплаве. Для соотношения i_A и i_B возможны, по крайней мере, следующие принципиально важные случаи.

1. Растворение интерметаллида в достаточно агрессивной жидкой фазе носит равномерный характер, то есть соотношение компонентов А и В в твердой фазе и растворе одинаково $i_A/i_B = X_A/X_B$. В идеале в раствор формально послойно переходят составляющие кристаллической решетки, точнее, образующие их атомы. Каждый последующий слой на границе интерметаллид $A_{m_1}B_{n_1}$ – раствор характеризуется равновесной концентрацией вакансий, то есть постоянно по мере растворения твердой фазы вновь обнажается стабильная кристаллическая решетка, которую назовем условно бездефектной. Иначе говоря, концентрация вакансий в ней соответствует таковой в стабильной фазе (равновесные вакансии). Такая картина, в частности, имеет место при растворении соединений типа $MgZn_2$ и $MgZn_5$ в 0,1 М НСl. Бестоковые потенциалы указанных соединений близки потенциалу $E_{i=0}$ цинка [1]:

$$E_{MgZn_2} = -0,80 \text{ В}; \quad E_{MgZn_5} = -0,77 \text{ В}; \quad E_{Zn} = -0,76 \text{ В}.$$

Отметим, что величина i_j далее характеризует скорость растворения j -го компонента, продукты ионизации которого существуют в растворе в стабильной

форме. Величина i_j может быть выражена в различных единицах (электрических, массовых).

2. Растворение интерметаллической фазы носит тот же количественный характер, то есть $i_A/i_B = X_A/X_B$, но ионы компонента В обратно восстанавливаются на исходной твердой фазе по реакции



Однако ионизация атомов В и восстановление V^{z+} не являются истинно обратимыми процессами, так как первая идет не из собственной фазы, а из кристаллической решетки интерметаллида (в данном случае бинарного, хотя картина остается той же при любом количестве компонентов) и сопровождается параллельной ионизацией А с образованием ионов A^{k+} . Ионы A^{k+} не восстанавливаются. Возникающие в результате реакции (1) возбужденные частицы V^* могут переходить в $V_{\text{адс}}$ и далее латерально диффундировать по поверхности твердой фазы, взаимодействуя с себе подобными и образуя более стабильные образования – кластеры, способные, в свою очередь, объединяться далее с возникновением дисперсной или достаточно плотной фазы компонента В. Подобная картина, очевидно, имеет место при нанесении гальванических покрытий и подробно рассмотрена в [2]. Формирующиеся по реакции $V_2 \rightarrow V_\rho$, $2 \leq \rho \leq 30$, образования являются нестабильными [3] с энергетическими характеристиками (энергия связи, подвижность атомов), позволяющими считать их реакционноспособными кластерами.

Таким образом, целесообразно ввести в рассмотрение, по крайней мере, два типа кластеров, не вдаваясь в детали их структуры: реакционноспособные и нерекционноспособные по отношению к конкретным типам химических взаимодействий. Для первых характерны термодинамически разрешенные процессы ($\Delta G < 0$), для вторых – нет ($\Delta G > 0$). Отметим, что по абсолютной величине изменение свободной энергии Гиббса может находиться в широких пределах. Таким образом, реакционная способность кластеров первого типа в каждой конкретной реакции может быть существенно различной. Вместе с тем, такие кластеры, вероятно, имеют высокую концентрацию сверхравновесных вакансий $C_{\square}^{\text{свр}}$. Причем $C_{\square}^{\text{свр}}$ (\square – вакансия) может также меняться в достаточно широких пределах, в силу чего и различаются по абсолютной величине значения ΔG меньше нуля. Иначе говоря, $\Delta G = f(C_{\square}^{\text{свр}})$. Чем ближе размер кластера приближается к размерам стабильного кристаллического образования, тем ближе ΔG к нулю, либо к той величине изменения свободной энергии Гиббса, с которой начинается стабильность (с учетом затрат на зародышеобразование). Кластеры, по мере их появления, могут представлять собой и аморфные образования. Но их срастание всегда ведет, в конечном счете, к формированию стабильной твердой фазы компонента В. Такая картина, в частности, имеет место в случае избирательного растворения твердых растворов в системе Cu–Zn [4, 5].

3. Однако возможен и принципиально иной случай, когда $i_A/i_B > X_A/X_B$ или $i_A/i_B \gg X_A/X_B$, в пределе $i_B \rightarrow 0$. Такая картина наблюдается при растворении в 0,1 М HCl интерметаллических соединений Mg_2Cu и $MgCu_2$ $E_{\text{кор } Mg_2Cu} = -0,45$ В, $E_{\text{кор } MgCu_2} = -0,45$ В (потенциалы приведены по н.в.ш.).

Отметим, что обычно потенциал коррозии интерметаллида находится между потенциалами коррозии его компонентов с выполнением соотношения

$$E_{\text{кор } A} \leq E_{\text{кор } A_m B_n} \leq E_{\text{кор } B}$$

Картина, подобная наблюдаемой для интерметаллических фаз в отсутствие внешней поляризации в системе Mg–Cu, вероятно, может иметь место (либо быть создана) для любых подобных образований, для которых при $E_{\text{кор } A_{m_i}B_{n_i}}$ $i_A/i_B \neq X_A/X_B$. Дело в том, что если $E_{\text{кор } A_{m_i}B_{n_i}}$ близок к $E_{\text{кор } A}$, то атомы компонента В существуют в условиях катодной поляризации. Тогда вполне возможна в определенной среде значительная величина i_A и $i_B \rightarrow 0$. Если же реализуется соотношение $E_{\text{кор } A_{m_i}B_{n_i}} \approx E_{\text{кор } B}$, то атомы А находятся в условиях анодной поляризации и в среде, в которой стоек компонент В, вновь может наблюдаться большая величина i_A и малая i_B или $i_B \rightarrow 0$. Внешняя поляризация интерметаллида тем более, может привести к указанным значениям i_A и i_B .

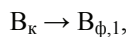
Однако это лишь общие рассуждения, необходимые для понимания дальнейшего изложения.

Следует учесть, что при реализации неравенства $i_A/i_B > X_A/X_B$ формируется дефектная кристаллическая решетка интерметаллического соединения (**КРИС**), обусловленная возникновением сверхравновесных вакансий в элементарной ячейке КРИС. По существу, формируются поверхностные кластеры, которые на первом этапе их образования являются неактивными. Если величина i_B превышает скорость подвода атомов В из объема твердой фазы, лимитируемую нестационарной диффузией [4, 5], то уровень дефектности кристаллической решетки понижается по мере удаления от границы раздела фаз (**ГРФ**); также меняется и повышающаяся с учетом знака величина ΔG . На определенном этапе (по времени), возможно, происходит полное разрушение кристаллической решетки с образованием вначале отдельных возбужденных атомов компонентов A^* и B^* , которые характеризуются повышенной энергией. В результате их адсорбции образуются $A_{\text{адс}}$ и $B_{\text{адс}}$.

Атомы более электрохимически активного компонента A^* и $A_{\text{адс}}$ окисляются с повышенной скоростью по реакции



и переходят в раствор в виде стабильных ионов. Возбужденные атомы B^* в результате латеральной диффузии образуют кластерные образования B_k , вначале, возможно, двумерные (2D-нуклеация по [6–8]), а затем, и преимущественно, трехмерные (3D-нуклеация). Далее подобные реакционноспособные кластеры объединяются в более стабильные фазовые образования. Таким образом, образуются более стабильные кластеры стойкого в среде компонента $B_{\phi,1}$



физико-химические параметры структуры которых приближаются по физико-химическим характеристикам к КРИС. В первом приближении, увеличение числа атомов в них, до величин, близких к 30, сопровождается возрастанием значения ΔG , но еще остающегося меньше нуля. Затем эти мелкие образования с эффективным размером 3...5 нм и $\Delta G < 0$ объединяются в дисперсную или плотную собственную фазу компонента B_{ϕ} с $\Delta G > 0$. В возникшей стабильной фазе B_{ϕ} последующие превращения термодинамически невозможны. При этом здесь не рассматривается морфология поверхностного образования, хотя она регулируема, как это имеет место со структурой гальванических осадков, зависящей от условий протекания процесса.

При этом возникает целый ряд частных вопросов.

Каковы пути управления образованием реакционноспособных кластеров?

Какова кинетика распада поверхностных кластеров – фазовой перегруппировки (**ФП**) с образованием $V_{алс}$? Вопрос с $A_{алс}$ оставим в стороне, так как ранее принято, что такие частицы быстро окисляются с переходом соответствующих ионов в раствор.

Попытаемся ответить на первый вопрос. Здесь возможно, по крайней мере, два пути.

1. Если бестоковый потенциал интерметаллида достаточно отрицателен по отношению к $E_{кор}$ компонента В, то возможна $i_B \rightarrow 0$. Если одновременно $E_{i=0}$ интерметаллида $A_m B_n$ существенно больше или близок к $E_{кор}$ массивного образования А, тогда $i_{\Sigma} = i_A$. Следовательно, скорость формирования сверхравновесных вакансий определяется только величиной i_A . Ее можно регулировать за счет агрессивности рабочего раствора: снижение рН, введение иных, помимо H^+ , стимуляторов окисления А, либо веществ, ингибирующих процесс (2). Правда, в последнем случае меняется не только скорость образования реакционноспособных кластеров, но и их природа.

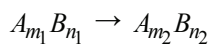
2. Если скорость i_A мала, а $i_B \rightarrow 0$, то ускорение образования реакционноспособных кластеров может быть достигнуто смещением потенциала твердой фазы до некоторого анодного критического [6–8]. При этом, видимо, нужно иметь в виду, что уровень концентрации сверхравновесных вакансий в кластерах различен по мере удаления по нормали от границы раздела твердой и жидкой фаз (**Т/Ж**), то есть значения $E_{крит}$ и $i_{В, крит}$, с которых возможно избирательное растворение, – некоторые усредненные величины.

Разрушение реакционноспособного поверхностного кластера – продукта избирательного растворения может происходить мгновенно по достижении $C_{\square, крит}$, либо в течение определенного времени (рис. 1).

Согласно исследованиям, выполненным на системах сплавах $Ag-Au/Ag^+$ и $Cu-Au/Cu^{2+}$, видимо, реализуется вариант кривой 1 (см. рис. 1) [7, 8], хотя это и необязательно.

Однако такой подход описывает случай, когда растворение интерметаллической фазы в результате избирательного растворения компонента А ведет к фазовой перегруппировке с образованием фазы В. Это имеет место, в частности, в системах $Au-Ag$ [7], $Au-Cu$ [8], $Cd-Sb$ [7–10], $Zn-Sb$ [9], $[Al-Sb]$ [10].

Более сложная картина наблюдается, когда имеет место фазовая перегруппировка с образованием интерметаллической фазы, более богатой компонентом В, то есть



с $m_2 < m_1$ и $n_2 > n_1$. Практически тот же случай реализуется, когда образуется фаза нового твердого раствора также в системе А–В, обогащенного атомами компонента В. Это имеет место, в частности, при фазовой перегруппировке латуней: ϵ -фаза \rightarrow β -фаза [5, 6].

Более сложный случай наблюдается и когда в бинарной (наиболее простой пример) системе существует несколько интерметаллических фаз, компоненты которых сильно различаются по

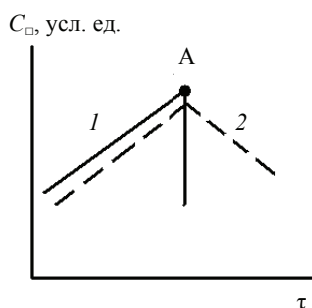


Рис. 1. Кинетика разрушения реакционноспособного кластера с $C_{\square, крит}$ (дефектной кристаллической решетки интерметаллида): 1 – мгновенное разрушение в момент времени, соответствующий точке А; 2 – замедленное разрушение

электрохимическим характеристикам. Такая картина, в частности, реализуется в системе Mg–Cu, в которой в твердом состоянии (ниже линии солидуса) существуют индивидуальные интерметаллические фазы – Mg₂Cu (обогащенная электрохимически более активным компонентом) и MgCu₂ (обедненная им) [11]. В 0,1 М растворе HCl в первом приближении атомы магния в интерметаллидах находятся в условиях высокой анодной, а меди – катодной поляризации. Соответственно i_{Mg} при бестоковом потенциале интерметаллических фаз весьма велика, а i_{Cu} – очень мала. Такой вывод хорошо подтверждается экспериментально [12]. Скорости ионизации компонентов из фазы Mg₂Cu в 0,1 М HCl таковы: $i_{Cu} \rightarrow 0$, а i_{Mg} в раствор – 80 г/(м²·ч). Ионы меди не удается обнаружить в растворе даже высокочувствительной (не хуже 0,04 мг/мл) реакцией с дитиодиэтилкарбоматом натрия. Не появляются они в используемой кислой среде и при растворении Mg₂Cu в качестве вращающегося дискового электрода (1500 об/мин) при введении в среду эффективного лиганда NH₃.

Рентгеноструктурный анализ обработанной 0,1 М раствором HCl специально приготовленной смеси порошка Mg₂Cu (99,5 масс. %, остальное Mg), показал, что в результате избирательного растворения магния из интерметаллической фазы происходит фазовый переход [13]



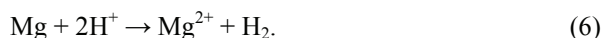
Одновременно в продуктах взаимодействия появляется металлическая медь, хотя исходный порошок представлял собой практически исключительно Mg₂Cu. В этих экспериментах остается не ясным, – металлическая медь появляется в результате твердофазной перегруппировки



или за счет протекания процесса



Реакция (5) является, по-видимому, более вероятной, тем более, что обработка в том же растворе также специально приготовленного порошка фазы MgCu₂ привела к фазовой перегруппировке в соответствии с (5). Дефектная кристаллическая решетка MgCu₂ образуется за счет избирательного растворения из интерметаллида (0,1 М HCl) магния (в воде с образованием Mg²⁺) со скоростью порядка 40 г/(м²·ч). Окисление магния протекает по суммарной реакции



Вместо атомов магния в исходной кристаллической решетке появляются сверхравновесные вакансии.

Следует отметить, что подобная фазовая перегруппировка не является каким-то частным случаем. Сходная картина имеет место и в случае избирательного растворения In с окислением его до In³⁺ и выходом из интерметаллида In₂Bi в раствор с последующим протеканием реакции фазовой перегруппировки [13]



Однако дальнейшие фазовые переходы:

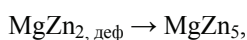


обнаружить не удалось.

Ранее Л.М. Кефели показала [14], что при избирательном растворении цинка из ϵ -, γ - и β -фаз медно-цинковых сплавов происходит разрушение кристаллической решетки исходного твердого раствора и образование фазы меди в дисперсном состоянии. Более того, при неполном избирательном растворении цинка из γ - и ϵ -фазы на рентгенограмме γ -фазы после обработки сплава раствором кислоты наряду с линиями меди обнаруживаются наиболее интенсивные линии β -фазы, на рентгенограмме ϵ -фазы – соответствующие линии γ -фазы.

По данным Е.Е. Черкашина [14], при хранении на воздухе интерметаллиды Ag_5Al_3 и Mg_2Pb разрушаются с выделением фаз менее электрохимически активного компонента, – соответственно Ag и Pb . Вместе с тем, твердые растворы бинарной системы $\text{Mg}-\text{Al}$ с 2,5 и 8 масс. % Al в растворе NaOH ведут себя иначе. Параметр первого сплава в результате действия щелочи не изменяется, а на рентгенограмме второго появились линии, характерные для обедненной алюминием фазы [14].

Более того, по нашим данным, не происходит реакция



хотя обе стабильные интерметаллические фазы существуют в системе $\text{Mg}-\text{Zn}$. Потенциалы коррозии этих фаз в 0,1 М растворе HCl следующие:

$$E_{\text{кор}} \text{MgZn}_2 = -0,80 \text{ В};$$

$$E_{\text{кор}} \text{MgZn}_5 = -0,77 \text{ В},$$

и близки к потенциалу коррозии цинка ($-0,77 \text{ В}$). Потенциал коррозии магния указан ранее. Таким образом, Mg в интерметаллидах в этих условиях формально находится в условиях очень высокой анодной поляризации. Эксперимент показывает, что в 0,1 М HCl оба интерметаллида растворяются равномерно, то есть отношение концентрации магния и цинка в твердой фазе и растворе практически одинаково, иначе говоря $i_{\text{Mg}}/i_{\text{Zn}} = X_{\text{Mg}}/X_{\text{Zn}}$. В таких условиях невозможно возникновение значительной концентрации сверхравновесных вакансий в дефектной кристаллической решетке.

Однако, вернемся к рассмотрению предполагаемого механизма фазовой перегруппировки в случае образования из одной бинарной фазы – другой, когда можно пренебречь возникновением собственной фазы более стойкого компонента B . Для интерметаллических фаз, в первом приближении, существующих в области очень узких концентраций компонентов, и бинарных твердых растворов, реализуемых в широком интервале $C_{A_1} - C_{A_2}$ и $C_{B_1} - C_{B_2}$, картина может быть похожей. Различие же заключается в том, что изменение C_A в интерметаллиде и возникновение сверхравновесных вакансий приводит к гораздо менее стабильному образованию (ΔG , видимо, весьма отрицательно), чем в случае наличия широкой области твердых растворов. Иначе говоря, перестройка их дефектной кристаллической решетки интерметаллидов в реакции фазовой перегруппировки, вероятно, происходит более легко (с учетом знака $|\Delta G_{\text{тв. р-ра}}| > |\Delta G_{\text{интерм}}|$).

Рассмотрим некоторые возможные варианты фазовых перегруппировок, имея в виду, что в системах $\text{Au}-\text{Ag}$ [7] и $\text{Au}-\text{Cu}$ [8] формирование фазы более стойкого компонента Au протекает в условиях диффузионного контроля процесса. Пусть происходит растворение менее стойкого компонента A из интерметаллида или твердого раствора с образованием собственной фазы B с присущей ей в массивном состоянии кристаллической решеткой.

Рассмотрим возможные предельные случаи.

1. Величина i_A велика, $i_B \rightarrow 0$. В начальный момент в кристаллической решетке такой фазы возникают сверхравновесные вакансии, концентрация которых

возрастает во времени. На кристаллитах поликристаллической фазы самоорганизуются поверхностные кластеры, структура которых повторяет исходную кристаллическую решетку, но с высоким уровнем дефектности. Концентрация сверхравновесных вакансий возрастает по мере избирательного растворения (окисления) и перехода в раствор компонента А по реакции (2) и снижается за счет, видимо, нестационарной диффузии атомов А из объема твердой фазы [5]. Граница кластерообразования сдвигается от границы раздела Т/Ж вглубь твердой фазы. При этом концентрация сверхравновесных вакансий в кластерах, по мере их удаления от границы Т/Ж, также не остается постоянной. Она снижается при удалении от Т/Ж вглубь Т-фазы. Через определенный промежуток времени наступает стационарное распределение кластеров по нормали от Т/Ж на некоторую глубину L в сторону Т-фазы.

В период малых времен от начала процесса все возникающие кластеры нереклиноспособны, то есть не могут участвовать в реакции фазовой перегруппировки. Акцентируем внимание на том факте, что их можно рассматривать, как возникающие далее реакционноспособные кластеры, так и самоорганизующиеся образования. Учитываем, что размеры наночастиц колеблются в пределах 0,5...100 нм, это соответствует порядка 3–500 атомным слоям. Первоначально возникающие кластеры, хотя они еще и нереклиноспособны ($\Delta G > 0$ по отношению к ФП), они характеризуются высокой энергией, обусловленной наличием сверхравновесных дефектов. По аналогии с влиянием дисперсности на наличие сверхравновесных вакансий примем [15]

$$C_{\square, \text{кл}} = C_{\square, \infty} \exp [(2\sigma/r)(\Delta V/kT)], \quad (10)$$

где $C_{\square, \text{кл}}$ и $C_{\square, \infty}$ – концентрация сверхравновесных вакансий в кластере и массивном образце соответственно; ΔV – изменение объема при замене атома А вакансией; σ – поверхностное натяжение; r – эффективный размер кластера; k – константа Больцмана; T – температура, К. Так как концентрация вакансий в кластерах при их нестационарном и стационарном распределении является функцией L , то уравнение (10) можно записать в виде

$$C_{\square} = C_{\square, 0} \exp [(2\sigma_L/rL)(\Delta V/kT)], \quad (11)$$

где $C_{\square, 0}$ – концентрация вакансий в отсутствии избирательного растворения фазы. Рост энергии в результате избирательного растворения при $L = \text{const}$ передается уравнением

$$\partial G = \Delta G_0 + kT(C_L - C_0).$$

То есть



$$\Delta G_p = \Delta G_p^0 - [(\Delta G_0 + kT(C_L - C_0))]. \quad (12)$$

По мере развития процесса во времени при величине $L = \text{const}$ $C_{\square, L}$ растет.

Если через $C_{\square, 00}$ обозначить концентрацию равновесных вакансий до начала избирательного растворения (ИР), то есть $C_{\square, \text{мин}}$; а через $C_0 \equiv C_{0, \text{макс}}$ – при $L = 0$ в условиях протекания ИР, так как эти кластеры расположены ближе всего к Т/Ж, то будем иметь (рис. 2)

$$C_{\square, 00} < C_{\square, L} < C_{\square, 0}.$$

По мере протекания ИР в начальный период времени (до достижения стацио-

Рис. 2. Схема изменения концентрации сверхравновесных вакансий как функции удаления кластера от границы Т/Ж

нарного распределения кластеров в L_{ϕ} -зоне) концентрация сверхравновесных вакансий в некотором сечении внутри L -зоны продолжает расти, а величина ΔG кластеров применительно к реакции ФП с их участием – сдвигаться в отрицательную сторону. Таким образом, возрастает реакционная способность поверхностных кластеров по постоянным сечениям внутри L_{ϕ} -зоны. К определенному моменту времени, независимо от того, достигла кластерная L_{ϕ} -зона стационарного состояния или нет, возникают реакционноспособные кластеры, характеризующиеся $\Delta G < 0$ применительно к процессам ФП с их участием. С этого момента времени поверхностные кластеры, образующие зону шириной L , становятся реакционноспособными. Таким образом, оправдывается существование указанных ранее двух типов кластеров:

- нереакционноспособных применительно к ФП;
- реакционноспособных для этого процесса.

В том случае, когда в процессе фазовой перегруппировки реакционноспособного кластера в результате его распада образуются возбужденные атомы A^* и B^* , они далее расходятся по нескольким маршрутам:

- 1) B^* – адсорбируются на более глубоколежащих нереакционноспособных кластерах;
- 2) B^* – встраиваются в эти кластеры, частично замещая их сверхравновесные вакансии;
- 3) A^* – окисляются с переходом в раствор (реакция (2)).

Адсорбированные атомы B^* , участвуя в латеральной внутри- и межкластерной диффузии, постепенно взаимодействуют с себе подобными, образуя собственную фазу. При этом первоначально образуются реакционные гомогенные кластеры $B_{\phi,1}$ со сравнительно низкой энергией связи В–В, которые, далее, взаимодействуя друг с другом, дают стабильную фазу B_{ϕ} . Она, в зависимости от условий, может формироваться в виде дисперсии, либо как достаточно плотное покрытие. Процесс образования B_{ϕ} , как уже отмечалось, ничем не отличается от ситуации, протекающей при формировании гальванических покрытий (ГП). Структура ГП, как известно, существенно зависит от условий получения покрытия; в принципе ею можно управлять.

Для образования первичных реакционноспособных по отношению к реакции присоединения кластеров, атомы B^* должны участвовать в процессе диффузии для нахождения партнера. Переход атомов внутри кластера или из одного из них в другой (внутри- и внекластерная диффузия) происходит скачком. Видимо, коэффициенты того и другого типа диффузии различаются по абсолютной величине.

Одновременно это не исключает нестационарную диффузию атомов A из объема твердой фазы, находящейся за пределами L_{ϕ} -зоны (см. рис. 2) и замещения ими вакансий. Причем, чем выше коэффициент нестационарной диффузии, тем быстрее достигается стационарное состояние поверхностной кластерной L_{ϕ} -зоны. Именно скачкообразный диффузионный механизм, который в первом приближении можно рассматривать как латеральный, и формирует кластеры из атомов B^* , далее образующих новую фазу B_{ϕ} .

Следует полагать, что реакционноспособные кластеры могут возникать только в результате самоорганизации, нереакционноспособные – как продукт принудительных процессов. Именно первые определяют наличие наноразмерных эффектов (НРЭ) нанодисперсных материалов. Следовательно, для наличия НРЭ наноматериалов необходимо создание условий (например, избирательное растворение), ведущих к их появлению. Таким образом, сами наноматериалы не обуславливают наличие характерных для них НРЭ. Для этого нужно, по крайней мере, два фактора:

- 1) образование нанодисперсных частиц (НДЧ);
- 2) создание в системе условий, ведущих к возникновению НРЭ в материале на базе НДЧ, за счет появления реакционноспособных кластеров.

Сложнее представить образование в процессе ФП новой интерметаллической фазы $A_{m_2}B_{n_2}$. В этом случае закономерности внекластерной диффузии должны быть адекватными требованиям стехиометрии новой фазы с коэффициентами m_2 и n_2 . Достичь такой ситуации в условиях межкластерной диффузии достаточно сложно.

Более реальным представляется процесс, протекающий посредством внутрикластерной диффузии. При этом атомы B^* замещают исходные равновесные и сверхравновесные вакансии, возникающие при растворении исходной фазы $A_{m_1}B_{n_1}$. При достижении стехиометрии, соответствующей новой интерметаллической фазе $A_{m_2}B_{n_2}$, происходит перестройка кристаллической решетки. Следует отметить, что в процессе избирательного растворения с образованием сверхравновесных вакансий растет изменение энтропии активации ΔS^* , с увеличением которой экспоненциально возрастает скорость фазовой перегруппировки [15]. Перестройка структуры кристаллической решетки от исходной фазы $A_{m_1}B_{n_1}$ к требованиям фазы $A_{m_2}B_{n_2}$ происходит, видимо, скачком (см. рис. 1), что подтверждается экспериментальными данными, полученными при исследовании кинетики фазовых переходов в системах Au–Ag [7] и Au–Cu [8].

В случае избирательного растворения твердого раствора одного типа с перестройкой в твердый раствор другого, обогащенного компонентом В и существующего в широком интервале концентраций, картина, в целом, подобна. Отличие в поведении интерметаллических фаз наблюдается в том, что вначале образуется кристаллическая решетка новой структуры, параметры которой по мере замены вакансий возбужденными атомами более стойкого компонента B^* в конкретной агрессивной среде могут приближаться к стабильным, отвечающим образованию $A_{m_2}B_{n_2}$ с максимальной энергией связи U_{A-B} , U_{A-A} и U_{B-B} .

После фазовой перегруппировки с возникновением $A_{m_2}B_{n_2}$ возможно начало нового цикла избирательного растворения с образованием нового интерметаллического соединения $A_{m_3}B_{n_3}$, для которого характерны неравенства $m_3 < m_2$ и $n_3 > n_2$, если такой интерметаллид существует в системе А–В. Либо начинается цикл с формированием нового твердого раствора, обогащенного компонентом В из полученного в результате фазовой перегруппировки. Последней стадией процесса всегда является ФП с образованием собственной фазы компонента В.

Выводы

1. Избирательное растворение интерметаллических фаз в растворах электролитов приводит к образованию кластеров, вначале неактивных, переходящих по мере протекания процесса в реакционноспособные по отношению к фазовой перегруппировке с образованием новой фазы. Во времени формируется поверхностная кластерная зона с определенным распределением по концентрации сверхравновесных вакансий в кластерах, убывающей по мере удаления от границы раздела фаз Т/Ж.

2. Процесс формирования новой фазы протекает в условиях лимитирующего массопереноса атомов более стойкого компонента В посредством его внутрикластерной и межкластерной диффузии. Движущей силой диффузии компонента

В является разность его концентраций в исходной интерметаллической фазе и образующейся кластерной зоне, где C_B и C_\square вакансий определяются удаленностью кластеров от границы раздела фаз Т/Ж.

3. Формирование собственной фазы стойкого компонента протекает по механизму внутри- и межкластерной диффузии, новой интерметаллической фазы – преимущественно или только посредством диффузии второго рода.

4. Избирательное растворение интерметаллической фазы имеет место при выполнении соотношения $i_A/i_B > X_A/X_B$, где i_j и X_j – соответственно скорость окисления компонентов и их мольная доля в исходной фазе $A_{m_j}B_{n_j}$. Факторы, способствующие выполнению указанного неравенства и повышающие величину его левой части по отношению к правой, усиливают избирательное растворение и скорость фазовой перегруппировки. Факторы, способствующие обратному соотношению i_A/i_B и X_A/X_B – его тормозят и в пределе приводят к равномерному растворению интерметаллических фаз.

5. Вводимые в жидкую фазу адсорбаты, меняющие соотношение i_A/i_B и X_A/X_B , приводят в процессе избирательного растворения кластеров к образованию иной природы с отличной от первых (в отсутствии адсорбата) реакционной способностью.

6. Все реакционно- и нереакционноспособные кластеры и кластерная зона являются самоорганизующимися системами.

Список литературы

1. Маршаков, И.К. Механизм растворения магний-цинковых сплавов / И.К. Маршаков, Я.А. Угай, В.И. Вигдорович // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 2. – С. 189–194.
2. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М. : Янус, 1997. – 384 с.
3. Дункен, Х.Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х.Х. Дункен, В.И. Лыгин. – М. : Мир, 1980. – 288 с.
4. Маршаков, И.К. Термодинамика и коррозия сплавов / И.К. Маршаков. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1983. – 168 с.
5. Маршаков, И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1988. – 208 с.
6. Козадеров, О.А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. I. Теоретический анализ / О.А. Козадеров, О.В. Королева, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 34–38.
7. Козадеров, О.А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. II. Система $Ag-Au/Ag^+$ / О.А. Козадеров, О.В. Королева, А.В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 259–264.
8. Козадеров, О.А. Фазовые превращения золота в поверхностном слое Cu, Au-сплавов при селективном растворении / О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Вест. Воронеж. гос. ун-та. Сер. : Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 15–23.
9. Цыганкова, Л.Е. Механизм растворения некоторых интерметаллических соединений на основе сурьмы / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 10. – С. 1216–1219.

10. Вигдорович, В.И. Влияние pH на коррозионное поведение алюминий-сурьмяных сплавов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 106–108.

11. Хансен, М. Структуры бинарных сплавов / М. Хансен. – М.-Л. : НТИ лит. по черной и цветной металлургии, 1941. – Т. 1. – С. 839.

12. Маршаков, И.К. Механизм разрушения сплавов системы магний-медь / И.К. Маршаков, Я.А. Угай, В.И. Вигдорович // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 4. – С. 406–409.

13. Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов / И.К. Маршаков [и др.] // Электрохимия. – 1966. – Т. 2, № 2. – С. 254–258.

14. Вигдорович, В.И. Механизм растворения магниевых сплавов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : защищена 15.02.66 : утв. 10.09.66 / Вигдорович Владимир Ильич. – Воронеж, 1965. – 157 с.

15. Вигдорович, В.И. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 3. – С. 213–216.

Role of Clustering in Kinetics and Mechanism of Inter-Metal Compound Dissolution

V.I. Vigdorovich¹, S.V. Mishchenko², L.E. Tsygankova³, N.V. Shel¹

Departments "Chemistry" (1); vits21@mail.ru;

"Automated Systems and Devices" (2), TSTU;

*Department "Analytical and Nonorganic Chemistry",
Tambov State University named after G.R. Derzhavin (3)*

Key words and phrases: cluster; diffusion; intermetallic compound; phase regrouping; solid solution.

Abstract: The paper studies the role of cluster formations in the mechanism of phase regrouping of intermetallic phases and solid solutions in A–B system with phase compounds enriched with more stable component B. It is assumed that reaction and non-reaction clusters can be formed and intercluster diffusion can occur.

Rolle der Clusterbildung in der Kinetik und im Mechanismus der Lösung der intermetallischen Verbindungen

Zusammenfassung: Es ist die Rolle der Clusterbildungen im Mechanismus der Phasengruppierung der intermetallischen Phasen und der Hartlösungen im A–B System mit der Bildung der von der viel harten B Komponente anreichernten Phasenkomponenten betrachtet. Es ist die Vermutung über die Existenz von den reaktionsfähigen und unreaktionsfähigen Cluster und über das Laufen der Inner- und Zwischendiffusion geäußert.

Le rôle de la formation des clusters dans la cinétique et dans le mécanisme de la solution des compositions intermétalliques

Résumé: Est examiné le rôle de la formation des clusters dans le mécanisme du regroupement des phases intermétalliques et des solutions solides dans le système A–B avec la formation des composants de phases enrichis par un composant

plus rigide B. Est faite une supposition sur l'existence des clusters capables ou incapables de réagir et sur l'écoulement de la diffusion à l'intérieur ainsi que la diffusion entre clusters.

Авторы: *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор, руководитель секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия»; *Мищенко Сергей Владимирович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Автоматизированные системы и приборы», ректор, ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Цыганкова Людмила Евгеньевна* – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Аналитическая и неорганическая химия», ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; *Шель Наталия Владимировна* – доктор химических наук, профессор секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
