

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Козадеров Олег Александрович

**МАССОПЕРЕНОС, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ
НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ
РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ (СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ)	17
1.1. Феноменология процесса селективного растворения	17
1.1.1. Природа селективности процессов неравномерной трансформации фаз.....	17
1.1.2. Коэффициент селективности	19
1.1.3. Изменение концентрации компонентов в поверхностном слое	22
1.1.4. Критический потенциал развития поверхности сплава.....	24
1.2. Массоперенос при селективном растворении гомогенных сплавов	27
1.2.1. Кинетика формирования твердофазной диффузионной зоны	27
1.2.2. Эффект шероховатости в кинетике гетерогенных процессов.....	35
1.2.2.1. Количественные характеристики шероховатости.....	35
1.2.2.2. Шероховатость поверхности и диффузионный массоперенос	38
1.2.2.3. Моделирование эффекта шероховатости	40
1.3. Физикохимия критического состояния поверхности сплава при селективном растворении.....	48
1.3.1. Термодинамика возникновения критической поверхности	48
1.3.2. Кинетическая природа критического потенциала.....	52
1.4. Физико-химические модели развития поверхности при селективном растворении сплавов.....	56
1.4.1. Термодинамика необратимых фазовых превращений.....	56
1.4.2. Кинетика эволюции поверхностной шероховатости	66
1.4.3. Нуклеационные модели анодного фазообразования	69
1.5. Анодно-модифицированные сплавы и нанопористые металлы в материаловедении и катализе	72
1.6. Заключение к главе 1	78

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	81
2.1. Изучаемые системы и их характеристика	81
2.1.1. Металлы и сплавы.....	81
2.1.2. Электролиты	84
2.1.3. Электрохимическая ячейка	86
2.2. Электрохимические методы изучения кинетики селективного растворения сплавов	87
2.2.1. Хроноамперо- и хроновольтамперометрия.....	88
2.2.2. Хронопотенциометрия	89
2.3. Методы исследования шероховатости поверхности.....	93
2.3.1. Микроскопические методы.....	93
2.3.2. Электрохимические методы	94
2.3.2.1. Комбинированный адсорбционно-диффузионный метод.....	94
2.3.2.2. Катодная хроноамперометрия.....	96
2.3.2.3. Циклическая вольтамперометрия	96
2.3.2.4. Импедансометрия	97
2.4. Методы математического моделирования диффузионного массопереноса	99
2.4.1. Аналитические методы	99
2.4.2. Численный метод конечных элементов.....	100
2.5. Заключение к главе 2	102

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ	103
3.1. Общая постановка нестационарной диффузионно- кинетической задачи.....	103
3.2. Потенциостатический режим растворения	116
3.3. Гальваностатический режим растворения.....	141
3.4. Потенциодинамический режим растворения.....	164
3.5. Обобщение итоговых зависимостей	183
3.6. Выводы к главе 3.....	188

ГЛАВА 4. ОБЪЕМНО-ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ	190
4.1. Твердофазный массоперенос в Ag,Au-сплавах.....	190
4.1.1. Общая характеристика анодного поведения.....	190
4.1.2. Эффект твердофазной адсорбции	205
4.1.3. Эффект шероховатости поверхности электрода	207
4.1.4. Эффект смещения межфазной границы	212
4.1.5. Эффект релаксации дефектности поверхностного слоя.....	212
4.1.6. Концентрационная зависимость диффузионных параметров.....	216
4.1.7. Механизм инъекции моновакансий	218
4.2. Твердофазный массоперенос в Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах	220
4.2.1. Общая характеристика анодного поведения.....	220
4.2.2. Эффект шероховатости поверхности электрода	223
4.2.3. Эффект смещения поверхности раздела сплав/раствор	227
4.2.4. Эффект релаксации вакансионной дефектности.....	227
4.2.5. Обратимость стадии ионизации электроотрицательного компонента	232
4.2.6. Эффективность вакансионных стоков.....	235
4.3. Выводы к главе 4.....	236
 ГЛАВА 5. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГОМОГЕННОГО СПЛАВА.....	 239
5.1. Морфологические изменения поверхности гомогенных сплавов при селективном растворении.....	239
5.2. Моделирование критического состояния поверхности сплавов.....	249
5.3. Кинетика селективного растворения сплавов в критическом состоянии поверхностного слоя	264
5.4. Выводы к главе 5.....	273

ГЛАВА 6. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННОГО СПЛАВА	275
6.1. Парциальная скорость нуклеационного фазового перехода	275
6.2. Кинетика фазообразования при селективном растворении гомогенных сплавов	283
6.2.1. Особенности закритического растворения сплавов.....	283
6.2.2. Природа лимитирующей стадии фазового превращения.....	285
6.2.3. Роль потенциала, состава сплава и раствора	294
6.3. Выводы к главе 6.....	299
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	300
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	303
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	312

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Физико-химический процесс взаимодействия многокомпонентной металлической фазы (сплава) со средой отличается рядом особенностей. Важнейшая из них, отражающая открытый характер системы, – различие в скоростях протекающих при этом индивидуальных гетерогенных реакций с участием компонентов сплава или, как принято говорить, парциальных реакций. Такое различие, прежде всего, обусловлено разницей не только в химической природе компонентов, а соответственно и продуктов их взаимодействия со средой, но и в кинетике самих парциальных реакций, обычно включающих адсорбционные, химические (электрохимические), диффузионные, а при определенных условиях и режимах протекания – и нуклеационные стадии. В итоге межфазное взаимодействие становится избирательным (селективным) и не характеризуется равенством скоростей парциальных реакций, особенно на начальном этапе.

В физико-химическом плане обсуждаемое явление представляется достаточно общим. Оно не зависит от природы компонентов (металлы, неметаллы), агрегатного состояния сплава (кристаллического, аморфного, жидкого), свойств среды (вакуум, газовая смесь, раствор электролита или неэлектролита, расплав), специфики процесса самого межфазного взаимодействия (физическое, химическое, электрохимическое), а также характера внешнего стимулирующего воздействия на систему сплав/среда – анодной или катодной поляризации, механической нагрузки, оптического либо радиационного облучения и т.д.

Итогом избирательных процессов на границе гомогенного сплава со средой является образование, прежде всего, со стороны металлической фазы, особой переходной области (поверхностного слоя), заметно отличающейся по составу и свойствам от объема сплава.

Принципиально, что данная локальная подсистема, будучи энергонасыщенной и сильно неравновесной, способна, при определенных критических режимах внешнего воздействия, к необратимому распаду с рекристаллизацией и морфологическим развитием собственной фазы того или иного компонента. Именно этот аспект проблемы наиболее актуален не только в научном плане, но и в практиче-

ском отношении, поскольку эксплуатационные характеристики сплавных металлических изделий, прежде всего, определяются их устойчивостью к фазовым превращениям в агрессивной среде.

Немаловажно и то, что явление химического, но чаще – электрохимического селективного растворения (СР) металлических сплавов, особенно осложненное процессом фазового превращения (ФП) компонентов, зачастую лежит в основе технологий синтеза высокоразвитых микро- и нанопористых катализаторов; классический пример – получение скелетного никеля Ренея. Внимание к физико-химическим аспектам и особенностям СР обусловлено постоянным расширением областей применения модифицированных сплавов в электрокатализе, электрохимической энергоконверсии и аккумулировании энергии, гальванотехнике, изготовлении сенсорных устройств. Сочетание процессов СР и ФП представляет самостоятельный научный интерес для физико-химической механики и материаловедения.

Необходимость решения комплексной проблемы массопереноса и неравновесных фазовых превращений в поверхностном слое сплавов, сопровождающихся изменениями в их морфологии, определяет **актуальность темы** настоящего исследования.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675), при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (грант МК-1426.2007.3, руководитель), Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант А04-2.11-1180, руководитель), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 01-03-33190-а, 06-03-32274-а, 08-03-00194-а), Министерства образования и науки РФ (грант Е02-5.0-281) и Благотворительного фонда В. Потанина (гранты 2008, 2009, 2010, 2011 и 2014 гг., руководитель).

Степень разработанности темы исследования. Явление избирательного растворения сплавов – объект пристального изучения, в основном, для условий коррозии многокомпонентных металлических систем (M. Le Blanc, G. Tamman, С.

Wagner, R. C. Newman, В. В. Скорчеллетти, Н. Д. Томашов), а также их активного анодного растворения в водных растворах электролитов (Н. Gerischer, Н. W. Pickering, Я. М. Колотыркин, В. В. Лосев, А. Л. Львов, И. К. Маршаков и др.). Помимо детального анализа самой возможности СР сплава, сопровождаемого поверхностными фазовыми превращениями компонентов, выполненного средствами термодинамики неравновесных процессов (И. Д. Зарцын), значительное внимание уделено кинетике парциальных реакций на различных металлических системах (Н. Kaesche, Н. Kaiser, D. Landolt, F. Lantelme, К. Sieradzki, А. В. Введенский, И. А. Казаринов, А. П. Пчельников, Г. М. Флорианович, А. Б. Шеин и др.), а также закономерностям морфологического развития поверхностного слоя при закритических режимах поляризации сплава (А. I. Forty, S. G. Corcoran, J. Erlebacher и др.).

В то же время имеется ряд специфических особенностей рассматриваемых процессов, требующих учета при комплексном изучении физико-химических закономерностей СР и ФП сплавов:

1. На определенных этапах процесс СР контролируется стадиями переноса заряда, разрушения решетки (декристаллизацией) и диффузией ионов в растворе; с течением времени лимитирующей становится стадия твердофазной взаимодиффузии, протекающая в изучаемых сплавах по вакансионному механизму. При этом сколь-либо корректное выявление самого режима твердофазного массопереноса, а также установление параметров возникающей диффузионной зоны (толщина, коэффициент взаимодиффузии, концентрация избыточных вакансий, эффективность стоков) нестационарными электрохимическими методами хроноамперометрии, хронопотенциометрии и вольтамперометрии крайне осложнено. Прежде всего, это связано с неучетом в теоретической базе самих методов исследования СР ряда важных эффектов – исходной шероховатости поверхности, поверхностной сегрегации компонентов сплава, релаксации вакансионной подсистемы, смещения границы раздела сплав/раствор, а также реализацией режима смешанной кинетики.

2. Важнейшую роль в развитии ФП играет стадия поверхностной диффузии ад-атомов электроположительного компонента. Именно этот процесс способ-

ствуется сохранению морфологической стабильности поверхностного слоя при докритическом режиме поляризации, а при закритическом, напротив, приводит к росту шероховатости и развитию пористости. Сочетание стадий поверхностной и объемной диффузии с участием атомов соответственно электроположительного и электроотрицательного компонентов и определяет, скорее всего, значение критического потенциала E_{cr} растворения сплава, с превышением которого и начинается процесс ФП. Теоретический расчет величины E_{cr} на основе данной модели в настоящее время отсутствует, несмотря на его важность для разработки диагностических критериев кинетики СР в целом.

3. Кинетика СР гомогенных сплавов в закритическом режиме поляризации, т.е. при $E > E_{cr}$, крайне осложнена одновременным протеканием процессов ионизации, массопереноса и фазовых превращений, причем в условиях морфологической нестабильности поверхности. На данный момент не разработан единый подход к описанию этого процесса, учитывающий взаимовлияние разных факторов; нет методики количественной оценки фактора шероховатости f_r поверхности сплава для условий СР.

4. Сведения о кинетике самого фазового превращения с участием адатомов электроположительного металла вообще практически отсутствуют, что не в последнюю очередь связано с нефарадеевской природой этого парциального процесса и отсутствием научно-обоснованной методики установления его скорости.

Цель данной работы: выявление и детализация общих физико-химических закономерностей формирования и развития неравновесного поверхностного слоя на границе раздела твердых гомогенных металлических фаз с внешней средой, обусловленных одновременным протеканием и кинетическим взаимовлиянием нестационарных процессов диффузионного переноса, поверхностных фазовых превращений, а также нарастающими изменениями в морфологии исходно шероховатой межфазной поверхности.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы и решены следующие задачи:

1. Развита методология макрокинетического описания массопереноса компонентов в структурно-разупорядоченном поверхностном слое гомогенной металлической фазы в ходе избирательного (селективного) растворения одного из компонентов, с учетом эффектов равновесной шероховатости или нарастающей морфологической нестабильности поверхности, смещения межфазной границы, релаксации неравновесной вакансионной подсистемы и фазообразования на границе сплава со средой.

2. Уточнена, применительно к условиям селективного анодного растворения (в активном состоянии) гомогенных бинарных сплавов в водных растворах электролитов, теоретическая база основных нестационарных электрохимических методов изучения диффузионной кинетики (хроноамперо-, хронопотенцио- и вольтамперометрии) с учетом отмеченных выше особенностей физико-химического поведения металлических систем.

3. Установлены диффузионно-кинетические закономерности формирования неравновесного поверхностного слоя при СР гомогенных сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Zn-Ag в докритическом режиме поляризации; получен комплекс параметров, количественно характеризующих этот процесс.

4. Разработан научно-обоснованный подход к количественной оценке фактора шероховатости поверхности гомогенного бинарного сплава по данным нестационарных электрохимических исследований.

5. Осуществлено физико-химическое моделирование критического состояния неравновесного поверхностного слоя сплава; построена теория критического потенциала, отражающая возможность реализации диффузионного, кинетического и смешанного диффузионно-кинетического режимов процесса селективного растворения.

6. Построена модель и развита, на этой основе, методика установления собственной кинетики ФП электроположительного компонента гомогенного сплава с использованием результатов электрохимических измерений.

7. Выявлена контролирующая стадия процесса необратимой рекристаллизации Pd и Au при СР сплавов систем Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в закритическом режиме их анодной поляризации.

Научная новизна работы:

– Получены выражения для концентрационного профиля и диффузионного массопотока электроотрицательного компонента при СР бинарного сплава, а также построены хроноамперо-, хронопотенцио- и вольтамперограммы в форме модифицированных уравнений Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика, мультипликативно учитывающих поверхностную сегрегацию, исходную шероховатость электрода, смещение межфазной границы и релаксацию дефектности неравновесного поверхностного слоя.

– Впервые показано, что независимо от режима селективного растворения, контролируемого твердофазным диффузионным массопереносом, парциальный поток электроотрицательного компонента сплава одностипно связан с соответствующим характеристичным параметром нестационарного электрохимического метода (временем, переходным временем или обратной скоростью сканирования потенциала).

– Выявлено нелинейное влияние исходной шероховатости твердого электрода на массопоток электрохимически активного диффузанта. Найдено, что эффект шероховатости неспецифичен к режиму поляризации и геометрии неровностей, а его количественный вклад в скорость массопереноса определяется соотношением между размером неровностей, коэффициентом диффузии (взаимной диффузии) и фактором шероховатости.

– Установлены условия, при которых исчезновение неравновесных вакансий на стоках конечной мощности, сопряжение массопотоков в сплаве и растворе, а также отличие истинной поверхности от геометрической отражается в форме хронограмм в существенно различных временных интервалах. Тем самым процедура корректировки основных твердофазно-диффузионных параметров на шероховатость электрода может быть максимально упрощена.

– Найдено, что формирование нано- или микрошероховатого, морфологически устойчивого, насыщенного точечными дефектами поверхностного слоя при докритическом селективном растворении сплавов систем Cu-Au, Ag-Au, Zn-Ag контролируется замедленным нестационарным твердофазным диффузионным массопереносом по вакансионному механизму. Дана характеристика роли состава твердого раствора, плотности тока и перенапряжения в значении эффективных параметров твердофазной диффузионной зоны (толщины, коэффициента диффузии и взаимной диффузии, концентрации неравновесных моновакансий).

– Впервые показано, что в окрестности критического потенциала кинетика избирательного растворения гомогенных металлических систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd в значительной мере осложнена диффузионным массопереносом компонентов в твердой фазе сплава.

– Предложен оригинальный метод установления кинетики фазовых превращений электроположительного компонента при закритических условиях селективного растворения бинарного гомогенного сплава. Найдено, что поверхностно-диффузионный механизм является доминирующим при необратимом фазовом превращении электроположительного компонента (золота или палладия) в собственную фазу в ходе избирательного растворения сплавов систем Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в условиях морфологического развития поверхностного слоя.

Теоретическая и практическая значимость:

– Предлагаемые подходы к макрокинетическому описанию процессов твердофазного диффузионного транспорта и фазообразования при селективном растворении в условиях морфологической нестабильности поверхностного слоя с учетом мультипликативности концентрационных, морфологических и релаксационных факторов способствуют более глубокому пониманию физико-химической проблемы избирательных взаимодействий на межфазной границе многокомпонентной металлической фазы с внешней средой.

– Разработанная оригинальная методика детальной количественной обработки экспериментальных хронограмм селективно растворяющегося гомогенного

сплава позволяет более корректно определить диффузионно-кинетические параметры неравновесного поверхностного слоя сплава с учетом таких особенностей электродной системы, как микрошероховатость поверхности, твердофазная адсорбция компонентов, смещение межфазной границы сплав/раствор и релаксация вакансионной дефектности.

– Полученный комплекс объемно- и поверхностно-диффузионных характеристик неравновесного поверхностного слоя Cu,Au-, Ag,Au-, Ag,Pd- и Zn,Ag-сплавов может быть использован при разработке новых эффективных способов защиты сплавов от селективной коррозии и прогнозировании скорости этого процесса, установлении эффективности сплавных материалов в окислительном катализе и химических источниках тока, а также для оптимизации режимов электрохимического формообразования.

– Научное обоснование возможности применения и описание ограничений электрохимических методов исследования кинетики нестационарных процессов позволяет использовать их для определения фактора шероховатости межфазной поверхности.

– Установленные кинетические закономерности рекристаллизации благородного компонента в условиях морфологического развития поверхности сплава при его селективном растворении могут быть использованы для оптимизации условий направленного синтеза перспективных материалов с заданными свойствами на основе модифицированных сплавов для применения в катализе и электрокатализе, сенсорных устройствах и энергоконверсионных установках.

Методология и методы исследования:

– физико-химические закономерности формирования и развития неравновесного поверхностного слоя изучены на примере селективного анодного растворения медь-, серебро- и цинксодержащих сплавов в водных слабокислых растворах электролитов, которое в определенных режимах не сопровождается появлением труднорастворимых продуктов, способных повлиять на кинетику как СР, так и ФП;

- использование твердых растворов Cu-Au, Ag-Au, Ag-Pd, а также α -фазы в системе Zn-Ag снимает осложнения, обусловленные гетерогенностью системы и возможным образованием промежуточных соединений в ходе СР;
- нестационарные методы изучения кинетики анодной реакции, в частности, хроноамперометрия, не только весьма просты в плане аппаратной реализации, но и достаточно экспрессны, а это открывает возможность исследования начальных этапов СР и ФП;
- ток, протекающий во внешней цепи поляризации, полностью совпадает с парциальным током СР электроотрицательного металла (естественно, с поправкой на фоновый ток), что весьма упрощает задачу установления парциальных скоростей растворения компонентов;
- условия экспериментов таковы, что растворение электроположительного компонента (Au, Pd) из сплавов исключено, а потому изучение процесса фазовых превращений этих металлов в критических и закритических режимах потенциостатической поляризации максимально упрощено.

Положения, выносимые на защиту:

1. В основу макрокинетического описания объемно-диффузионного массопереноса при селективном растворении гомогенной металлической двухкомпонентной фазы могут быть положены представления о мультипликативном характере влияния ряда физико-химических факторов процесса (твердофазно-адсорбционного, массообменного, поверхностно-морфологического и релаксационного) на парциальный поток атомов электроотрицательного компонента.
2. Применительно к условиям селективного анодного растворения бинарного сплава хронограммы процесса, полученные в потенциостатическом, гальваностатическом и потенциодинамическом режимах поляризации, соответственно описываются модифицированными уравнениями Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика, учитывающими равновесную сегрегацию компонентов на поверхности сплава, ее исходную шероховатость, смещение межфазной границы сплав/раствор

и релаксацию неравновесной вакансионной подсистемы в структурно-разупорядоченной кристаллической решетке.

3. Диффузионно-лимитируемый ионный массопоток в растворе линейно связан с фактором шероховатости поверхности, если толщина диффузионного слоя весьма мала по отношению к размеру неровности, что может быть положено в основу электрохимического метода определения истинной площади поверхности.

4. Состав гомогенного сплава и скачок потенциала на его межфазной границе с раствором электролита являются основными факторами, определяющими уровень критической концентрации точечных дефектов структуры в поверхностном слое, а также потерю им морфологической устойчивости.

5. Характер зависимости критического потенциала развития поверхности от состава раствора электролита и сплава позволяет выявить контролирующий режим процесса его селективного растворения в данных условиях – кинетический, диффузионный или смешанный.

6. Формирование микрокристаллитов собственной фазы Au и Pd в поверхностном слое Cu,Au-, Ag,Au- и Ag,Pd-сплавов, начинающееся после превышения соответствующего критического потенциала, приводящее к развитию поверхности и формированию "губчатой" структуры, характеризуется мгновенной активацией центров гетерогенной нуклеации и лимитируется поверхностной диффузией ад-атомов Au или Pd к растущему 3D-зародышу благородного металла.

Личный вклад автора: Определение цели исследования, теоретическое обоснование задач, систематизация и анализ литературных данных, математическое моделирование изучаемых процессов, планирование и участие в экспериментах, обработка полученных данных, формулировка выводов, написание публикаций, подготовка материалов к защите выполнены лично соискателем.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических, микроскопических и математических методов исследования.

Основные результаты работы доложены на международных и всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах: International Frumkin Symposium (2010,2015), Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2006), Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference (2005), Baltic Conference on Electrochemistry (2008), European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (2009), Kurt Schwabe Corrosion Symposium (2004), The European Corrosion Congress (2007,2010), Международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (2014), Российско-казахстанский семинар "Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов" (2013), First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion (2014), Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (2008,2015), Международная конференция "Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии" (2016).

По результатам работы опубликованы 1 монография, 1 раздел в коллективной монографии, 23 статьи в реферируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 13 тезисов докладов на конференциях разных уровней.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и выводов; изложена на 361 странице, включает 40 таблиц, 112 рисунков, сокращения и условные обозначения, а также список литературы из 498 источников.

Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук, профессору Введенскому Александру Викторовичу за всестороннюю поддержку, плодотворные идеи и ценные советы.

ГЛАВА 1

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ (СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ)

В главе дан анализ и проведено обобщение представленных в литературе данных, позволяющих сформулировать физико-химические предпосылки СР твердых бинарных металлических растворов и выявить основные особенности процесса. Приводятся современные представления о термодинамических причинах и кинетических закономерностях избирательного растворения сплавных систем. Описываются способы получения высокоразвитых и нанопористых материалов путем селективной коррозии или электрохимического растворения сплавов и интерметаллидов, а также их свойства и применение.

1.1. Феноменология процесса селективного растворения

1.1.1. Природа селективности процессов неравномерной трансформации фаз

Гетерогенные физико-химические процессы макроскопического удаления материала с поверхности многокомпонентных, а иногда даже однокомпонентных конденсированных систем зачастую приобретают избирательный характер. В основе селективности таких процессов лежат термодинамические различия компонентов, которые формируют структурную, фазовую или химическую неоднородность системы. Именно они определяют возможность трансформации ее наименее устойчивой составляющей в ходе массообмена с контактирующей средой.

Избирательность механического, теплового, оптического или химического воздействия на материал определяют различные факторы. Высокотемпературная вакуумная дистилляция металлических расплавов обусловлена различием в упругостях пара компонентов [1-3]. В случае твердых гомогенных сплавов при их испарении в вакууме [4-6], лазерной сублимации [7,8] или окислении в агрессивной газовой среде [9], наряду с летучестью, дополнительным фактором селективности

процесса является относительно высокая диффузионная подвижность атомов одного из компонентов. Селективное испарение, вызванное существенным различием теплофизических параметров, главным образом, температуры и энергии плавления компонентов, приводит к нарушению стехиометрии состава плазмы при лазерной абляции многокомпонентных сплавов [10,11].

Химический процесс удаления материала с поверхности твердой фазы называют селективным травлением, если добавление специального реагента выявляет микроструктуру поверхности кристалла [12]. Так, при травлении монокристалла скорость процесса повышается на дефектах кристаллической решётки, а в поликристаллическом материале травление межкристаллитных границ ускорено по сравнению с поверхностью кристаллита. Кроме того, анизотропия свойств кристалла приводит к тому, что разные грани растворяются с различной скоростью, при этом дефекты атомного масштаба провоцируют появление так называемых ямок травления микронного масштаба и характерной формы.

Из-за заметного различия в термодинамических свойствах фазовых составляющих становится возможной избирательная коррозия гетерогенных сплавов, например, графитизация чугуна [13] или углеродистой стали [14,15], структурно-селективное растворение никель-алюминиевых [16] и никель-кадмиевых [17] сплавов. В свою очередь, твердые гомогенные сплавы также могут подвергаться селективному химическому и электролитическому окислению в водных и водно-органических растворах, а также расплавах электролитов вследствие значительной дифференциации компонентов по значению электродного потенциала в данной среде [18-22].

В наиболее общем случае процесс избирательного взаимодействия со средой характеризуется наложением фазового, структурного и химического аспектов. Помимо этого, такой процесс может быть осложнен протеканием побочных химических или электрохимических реакций на межфазной поверхности с участием компонентов среды (газа, раствора), приводящих к образованию труднорастворимых соединений [23,24].

Фундаментальные представления о закономерностях и механизме межфазного массообмена в условиях избирательного взаимодействия со средой наиболее развиты для процессов истинно селективного растворения твердых гомогенных двухкомпонентных металлических А,В-сплавов в водных растворах электролитов. Это обусловлено, прежде всего, необходимостью решения проблемы защиты сплавных конструкционных материалов от селективной коррозии. Такой процесс является причиной резкого и необратимого ухудшения механических свойств металлических сплавов, а зачастую приводит к их полному разрушению. Примерами служат процессы обесцинкования латуней [25-29], деникелизации медно-никелевых сплавов [30-32], деалюминификации бронз [33,34] и другие. Кроме того, доказана определяющая роль СР в таких опасных процессах деградации конструкционных материалов, как межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание [35-39].

Наряду с негативными эффектами СР сплавов активно изучается возможность применения процесса избирательного растворения двухкомпонентных твердых растворов для получения нанопористых материалов [7,8,37,40-43]. Скелетный никель синтезирован Ренеом в начале прошлого века [44], однако до сих пор продолжают исследования по установлению физико-химических закономерностей получения микро- и нанопористых металлов, оптимизации условий их синтеза и характеристики свойств, а также использованию в электрохимических технологиях и энергетике.

1.1.2. Коэффициент селективности

В ходе истинного СР бинарных сплавов только электроотрицательный компонент А подвергается окислению с переходом простых ионов в раствор, тогда как более благородный металл В остается электрохимически стабильным. В наиболее общем виде процесс может быть описан следующим уравнением:



Фактически он представляет собой необратимый распад твердого раствора, реализуемый в условиях анодной поляризации либо коррозионного саморастворения сплава в агрессивной окислительной среде.

Количественной мерой степени превращения электроположительного компонента может служить коэффициент селективности [19]:

$$S_B = 1 - \frac{Q_B}{Q_{B,th}}, \quad (1.2)$$

в котором Q_B – экспериментально найденный электрический заряд, пошедший на растворение компонента В, а $Q_{B,th}$ – заряд, требуемый на растворение В из А,В-сплава и рассчитанный теоретически по закону Фарадея с учетом стехиометрического состава твердого раствора. Очевидно, что селективному растворению отвечает значение $S_B = 1$, так как в этом случае $Q_B = 0$. Если же в раствор переходят оба компонента в соотношении, отвечающем атомному составу А,В-сплава, то величина $S_B = 0$, поэтому реализуется режим равномерного растворения.

Альтернативной и более распространенной характеристикой является коэффициент селективного растворения [18,21], выражаемый формулами:

$$Z_A = \frac{v_A/v_B}{N_A^v/N_B^v}, \quad (1.3a) \quad Z_B = \frac{v_B/v_A}{N_B^v/N_A^v}, \quad (1.3b)$$

где v_i и N_i^v – парциальная скорость растворения и объемная атомная доля i -го компонента сплава соответственно. В случае равномерного растворения параметры $Z_A = Z_B = 1$. Если же преимущественному окислению и переходу в раствор подвергается электроотрицательный металл А, то $Z_A > 1$ и $Z_B < 1$. Наконец, когда компонент В электрохимически стабилен, скорость $v_B = 0$, поэтому коэффициенты селективности $Z_A \rightarrow \infty$ и $Z_B = 0$.

Экспериментально подтверждено, что реализация таких условий зависит от природы и химического состава как сплавной системы, так и раствора электролита, а также от потенциала анодного растворения. Так, на примере Zn,Cu- и Zr,Cu-сплавов показано [21,45,46], что при превышении определенного электродного

потенциала селективное растворение цинка ($Z_{Zn} \gg 1$) сменяется равномерным, когда $Z_{Zn} = Z_{Cu} = 1$.

Избирательное растворение характерно для гомо- и гетерогенных, кристаллических и аморфных фаз, составляющие которых сильно различаются по величине равновесного электродного потенциала в данной среде. В свою очередь, термодинамическая возможность процесса (1.1) также определяется свойствами двухфазной системы сплав/электролит. В частности, электрохимическая инертность электроположительного компонента гомогенного А,В-сплава означает [21], что разность стандартных электродных потенциалов E^0 металлов А и В в данной среде достаточно велика, причем при условии

$$E_B^0 - E_A^0 \gg \frac{RT}{F} \quad (1.4)$$

электрод $A^{z_A^+} | A - B$ представляет собой обратимую термодинамическую систему, потенциал которой задается процессом (1.1). Очевидно, что условию истинно селективного растворения (1.4) удовлетворяют такие типичные примеры бинарных гомогенных систем, как контактирующие с водными растворами электролитов однофазные латуни Zn-Cu; никелевые и оловянные бронзы Ni-Cu, Sn-Cu; твердые растворы золота и палладия с медью и серебром Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd, Cu-Pd. Причем длительный и интенсивный процесс СР возможен лишь в случае систем, концентрация электроположительного компонента в которых не превышает определенной величины – так называемой границы коррозионной стойкости Таммана¹ [47,48].

Немаловажной является и роль состава раствора в достижении условия (1.4). Так, применение комплексообразователей может существенно снизить разность потенциалов $E_B^0 - E_A^0$, уменьшить инертность электроположительного компонента и тем самым увеличить вероятность равномерного растворения сплавной системы. Действительно, в концентрированных хлоридных растворах оба компонента Cu,Au-сплава, построенного на основе золота, могут переходить в раствор

¹ Причины возникновения концентрационной границы Таммана описаны в разделе 1.3.

[49], так как равновесный потенциал Au снижается за счет комплексообразования с участием хлорид-иона. Напротив, в сульфатных водных растворах комплексы не образуются, а стандартный потенциал $Au^+|Au$ -системы ($E^0 = 1.82$ В) превышает стандартный потенциал выделения кислорода из воды ($E^0 = 1.23$ В). Как следствие, равномерное растворение Cu,Au-сплава в таких средах уже не наблюдается [50-52].

В некоторых случаях изменение состава раствора электролита приводит к полной инверсии СР, когда избирательному растворению подвергается более благородный металл (например, за счет комплексообразования), а электроотрицательный компонент пассивируется в данной среде. Подобная ситуация наблюдается, например, при анодном окислении сплавов систем Ni-Cu – в сульфатных растворах [53], Ag-Au – в щелочных растворах, содержащих мочевины [54] и Mn-Cu – в растворе нитрата калия [55], а также силицидов металлов группы железа в кислой сульфатной среде [56,57].

1.1.3. Изменение концентрации компонентов в поверхностном слое

Если скорости перехода компонентов сплава в электролит и их объемные концентрации в фазе твердого раствора не пропорциональны друг другу, то согласно (1.3) это означает относительное обогащение поверхностного слоя сплава более стабильным компонентом. В случае истинно селективного растворения, когда $Z_A \rightarrow \infty$ и $Z_B = 0$, поверхность сплава будет обедняться электроотрицательным металлом А, в то время как поверхностная концентрация металла В в сплаве будет возрастать (рис. 1.1). Немаловажно, что даже при термодинамическом равновесии поверхностная (a_i^s) и объемная (a_i^v) активности компонента сплава могут быть различными [58]. Причиной такой поверхностной сегрегации является особое энергетическое состояние атомов в поверхностном слое сплава, состав которого для твердого А,В-раствора описывается уравнением равновесной твердофазной адсорбции:

$$\frac{N_B^s}{N_A^s} = \frac{N_B^v}{N_A^v} \cdot \frac{f_B^v f_A^s}{f_B^s f_A^v} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}}. \quad (1.5)$$

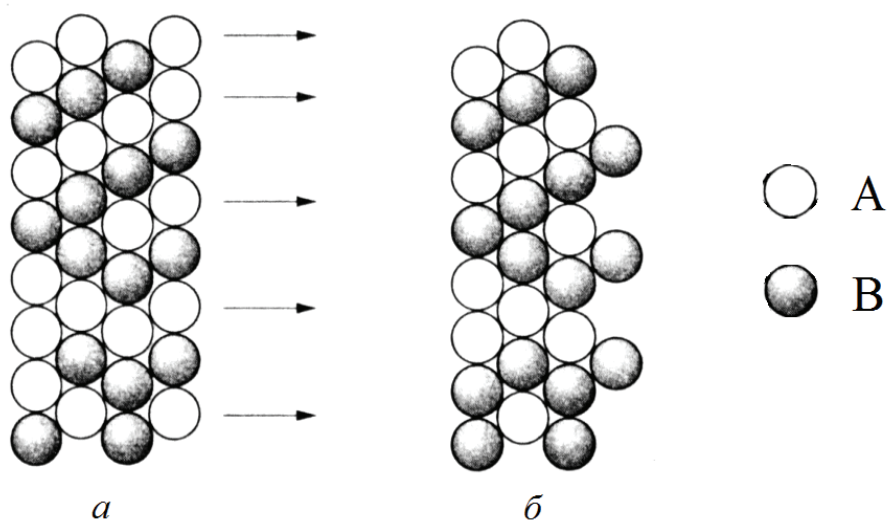


Рис. 1.1. Поверхностный слой бинарного А,В-сплава до (а) и после (б) селективного растворения атомов электроотрицательного компонента [59]

В формуле (1.5) f_i^v и f_i^s – коэффициенты активности i -го компонента в объеме сплава и на его поверхности соответственно; $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса твердофазной адсорбции. При условии $\Delta G_{\text{ads}}^\circ < 0$ металл В накапливается в поверхностном слое сплава. Такая сегрегация электроположительного компонента характерна для катодно-поляризуемых сплавов системы Ag-Au [60] с преобладанием Ag, находящихся в контакте с водными растворами поверхностно-инактивных электролитов, предварительно подвергнутыми глубокой деаэрации. При этом исключается избирательное растворение серебра. Предполагается [60], что к относительному увеличению термодинамической активности Au в поверхностном слое Ag,Au-сплава приводит более высокая гидрофильность золота. В пользу такого предположения свидетельствуют данные о повышении емкости плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) при переходе от серебра к золоту. С другой стороны, по данным [61,62] в Ag,Au-сплавах, в которых основным компонентом является уже золото, поверхностно-активным компонентом сплава является Ag, которое, по мнению авторов, "выжимается" на границу с раствором за счет более низкой удельной работы образования поверхности.

Накопление электрохимически положительного компонента В в поверхностном слое сплава при СР подтверждается различными физическими методами [50,63-66]. Такой химически измененный слой образуется в результате процессов

массопереноса с участием компонентов сплава и фактически представляет собой твердофазную диффузионную зону. Это подтверждает анализ профиля приповерхностной концентрации, которая непрерывно меняется (рис. 1.2) в сплавах, построенных на основе электроположительного [67-70] или электроотрицательного компонента [71-73], после их выдерживания в расплаве или растворе при постоянном анодном потенциале, исключая ионизацию В.

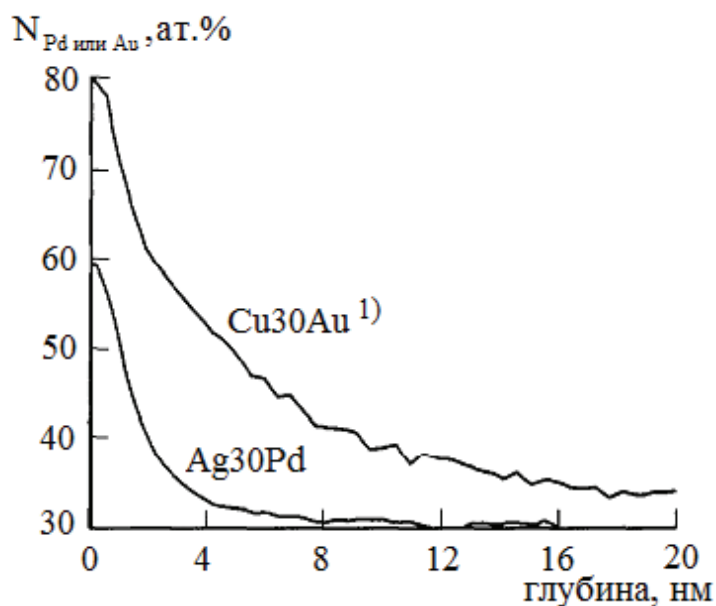


Рис. 1.2. Концентрационные профили электроположительного компонента в сплавах после СР в 12 М LiCl в течение 10^4 с [72]

1.1.4. Критический потенциал развития поверхности сплава

Анодное поведение гомогенного бинарного металлического сплава сильно зависит не только от природы металлических составляющих и состава раствора электролита, но и от концентрации электроположительного компонента. Типичная квазистационарная поляризационная кривая селективного растворения гомогенного А,В-сплава, независимо от его состава и химической природы компонентов, состоит из двух участков: низкотокового и высокотокового (рис. 1.3).

На первом участке скорость анодного процесса невелика и слабо зависит от потенциала. Соответствующая сила тока I пропорциональна скорости селективного растворения электроотрицательного компонента А, протекающего по уравне-

¹ Здесь и далее число в обозначении сплава отвечает содержанию электрохимически положительного либо легирующего компонента в атомных процентах.

нию (1.1). Слабую зависимость I от потенциала E можно объяснить наложением двух противоположных эффектов [19].

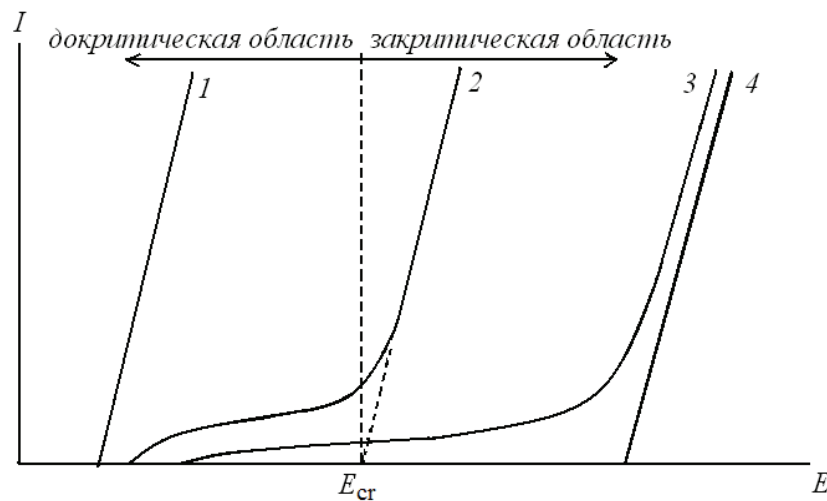


Рис. 1.3. Схематические анодные поляризационные кривые:
(1) – металла А; (2) – сплава A_xV_{1-x} ; (3) – сплава A_yV_{1-y} , $y \ll x$; (4) – металла В
в водном растворе или расплаве электролита

С одной стороны, обогащение поверхностного слоя А,В-сплава компонентом В приводит к своеобразной "пассивации" поверхностного слоя и, как следствие, снижению силы тока. С другой стороны, если даже кратковременно или частично скорость процесса (1.1) контролируется переносом заряда, ток возрастает с увеличением потенциала. В итоге сдвиг потенциала приводит к малозаметным изменениям силы тока, которая, однако, зависит от скорости сканирования потенциала v и концентрации В в сплаве. Действительно, при увеличении v на анодной кривой А,В-сплава появляется максимум тока [74], а увеличение доли электроположительного компонента в сплаве приводит к снижению I [21,50,59,75,76].

Высокотоковый участок на сплавах, построенных на основе электроположительного компонента, практически совпадает с кривой анодного процесса на чистом металле В и наблюдается при потенциалах реакции выделения кислорода E_{O_2} [59]. Поверхность таких сплавов остается морфологически стабильной. Так, методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что шероховатость электродной поверхности изменяется незначительно, на уровне нескольких нанометров [46,77-81].

Принципиальным отличием А,В-сплавов, богатых уже электроотрицательным компонентом, является тот факт, что переход низковольтного участка в высоковольтный обусловлен иными причинами, нежели начало выделения O_2 , и отвечает так называемому критическому потенциалу $E_{cr} < E_{O_2}$. Если при $E < E_{cr}$ их селективное растворение не сопровождается сколь-либо заметными изменениями шероховатости поверхности, то в закритической области потенциалов $E > E_{cr}$ процесс приводит к значительному развитию поверхностного слоя, образованию микро- и нанопористой системы из питтингов, трещин, туннелей и каналов. Наличие такой структуры неоднократно подтверждалось различными методами изучения поверхности, включая измерение истинной площади поверхности [63], импедансометрию [75], сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) [82] и Оже-электронную спектроскопию [83] для целого ряда сплавных систем, в том числе Ag-Au [82,84,85], Cu-Au [9,63,86,87], Ag-Pd [73], Cu-Pd [83], Zn-Cu [75,88], Al-Cu [89], Mn-Cu [90], Mg-Cd [91], In-Sn [92], Zn-Ni [93], Cu-Pt [94].

Многочисленные данные показывают, что закритическое селективное растворение гомогенных сплавов, а также фаз переменного и постоянного состава сопровождается не только морфологическими, но и фазовыми превращениями (ФП), в результате которых на электроде формируется высокоразвитая интерметаллическая А,В-фаза, обогащенная компонентом В, либо собственная фаза чистого компонента B^0 . СР с фазовым превращением является характерным для полифазных систем Zn-Cu [95-97], Zn-Ag [21,98], интерметаллидов Mg-Cu [21,22], а также для твердых растворов Ag-Au [82,85,99], Cu-Au [75,100].

Таким образом, уравнение (1.1) является лишь максимально упрощенной схемой процесса истинно селективного растворения и не описывает его особенностей, включающих докритическое формирование морфологически стабильной твердофазной диффузионной зоны в сплаве, возникновение критического потенциала, а также развитие электродной поверхности и фазовое превращение в закритических условиях анодной поляризации или селективной коррозии. Рассмотрим физико-химические предпосылки и закономерности процессов, приводящих к реализации описанных эффектов СР.

1.2. Массоперенос при селективном растворении гомогенных сплавов

1.2.1. Кинетика формирования твердофазной диффузионной зоны

Непосредственно после контакта А,В-сплава со средой в качестве скорость-определяющей стадии СР компонента А может выступать его ионизация, как в случае сплавов системы Cu-Au [101], а также стационарный или нестационарный диффузионный массоперенос ионов A^{Z_A+} в электролите, что наблюдается при СР Sn,In-сплавов [102,103]. В рамках смешанно-кинетической модели [21] потенциостатического растворения бинарного сплава показано, что на кривой спада тока могут регистрироваться несколько зон, каждая из которых отвечает разным лимитирующим стадиям (переноса заряда, стационарной или транзиентной диффузии в растворе или сплаве). Однако детальное рассмотрение показывает, что совпадение экспериментальной и модельной хроноамперограмм может быть сугубо формальным и не соответствовать физической сущности процесса. К такому заключению приводит анализ влияния различных экспериментальных факторов на кинетику селективного растворения сплавов.

Так, модельным представлениям противоречит ускорение СР Ag,Au-сплавов, наблюдаемое как при увеличении скорости вращения дискового электрода, так и при сдвиге потенциала в анодную сторону [104] и замедляющее переход процесса в режим твердофазной диффузии. Отметим, что даже в сугубо твердофазно-диффузионном режиме селективного растворения бинарных сплавов, построенных на основе электроотрицательного компонента, скорость процесса всегда зависит от указанных факторов эксперимента. Действительно, влияние скорости вращения диска и анодного потенциала на плотность тока СР таких сплавов выявляется в рамках всего периода формирования диффузионной зоны.

Немаловажно, что при смешанно-кинетическом моделировании не учитывалась вероятность замедленности процесса СР на этапе декристаллизации. Установлено, однако, что для селективного растворения серебра из Ag,Au-сплава характерны кристаллизационные осложнения [105]. Они обусловлены, прежде всего, торможением процессов поверхностной диффузии адсорбированных атомов и

пустотной нуклеации. Со временем начинают преобладать диффузионные затруднения, связанные с массопереносом в фазах сплава и раствора электролита. При этом особенности межатомных взаимодействий, проявляющиеся на этапе декристаллизации, будут оказывать существенное влияние на кинетическую ситуацию, развивающуюся в ходе селективного растворения сплава. Дело в том, что стадия пустотного зародышеобразования является основным процессом генерации неравновесных моновакансий \square – точечных дефектов, которым присуща определяющая роль в поддержании заметного твердофазного диффузионного массопереноса в сплаве.

Действительно, согласно [21] средняя глубина диффузионного проникновения атомов при 298 К заметно превышает по толщине атомный монослой только в случае сплавов легкоплавких металлов, например, индия и лития, если для ее расчета по формуле $D_A^* = D_\square N_\square^{eq}$ (D_\square – коэффициент диффузии моновакансий, N_\square^{eq} – равновесная концентрация вакансий) использовать коэффициенты самодиффузии D_A^* , найденные экстраполяцией из высокотемпературной области. Для сплавных систем, построенных из относительно тугоплавких металлов, например, цинка, меди, серебра, золота, рассчитанная таким образом толщина диффузионной зоны настолько мала, что возникают сомнения в ее формировании при селективном растворении. Это приводит к заключению об аномально высокой атомарной подвижности в поверхностном слое сплава при его избирательном растворении.

Значительное увеличение скорости твердофазного диффузионного массопереноса обеспечивается инъекцией точечных дефектов в поверхностный слой сплава [50]; источником этих дефектов является ионизация его электроотрицательного компонента. Рост концентрации моновакансий в поверхностном слое сплава подтверждают данные позитронной аннигиляции в α -латуни [106] и Ag,Au-сплавах [107-109], подвергнутых избирательному растворению. Таким образом, именно процесс селективного растворения лежит в основе функционирования так называемого диффузионного канала формирования вакансионной подсистемы сплава с концентрацией сверхравновесных моновакансий $N_\square(0)$, мно-

го превышающей равновесную. Альтернативный канал инжекции, обусловленный изменением поверхностного натяжения сплава, называется электрохимическим [110]. Низкая вероятность его реализации подтверждена в [21,104] при изучении процесса селективного растворения сплавов системы Ag-Au при разных электродных потенциалах.

Существенное повышение диффузионной подвижности атомов в сплаве объясняется в [50] объединением вакансий в бивакансии, коэффициент диффузии которых заметно выше, чем D_{\square} . Однако по оценкам [111] доля бивакансионного потока в общем массопотоке при 298 К не превышает 0.01.

Если атомная доля электроотрицательного компонента невелика, то его массообмен со средой пренебрежимо мал. Когда собственные коэффициенты диффузии атомов А и В близки, коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D} \approx D_A^* = \text{const}$. Объемная диффузия металла А в сплаве лимитирует процесс СР, и в потенциостатических условиях поляризации плотность его диффузионного потока на межфазной границе подчиняется уравнению Коттреля [112-115]:

$$j_A^{\text{diff}}(t)|_s = \frac{N_A^v \cdot D_A^*}{\delta_{\text{all}}(t)}. \quad (1.6a)$$

Входящая в него толщина диффузионной зоны $\delta_{\text{all}}(t)$ увеличивается во времени t по параболическому закону

$$\delta_{\text{all}}(t) = (D_A^* \cdot \pi \cdot t)^{1/2}. \quad (1.6b)$$

В случае диффузионного контроля СР парциальная плотность тока i_A пропорциональна $j_A^{\text{diff}}(t)|_s$, поэтому коттрелева $i_A, t^{-1/2}$ -зависимость является линейной и экстраполируется в начало координат. К системам, в которых реализуется подобный объемно-диффузионный режим, можно отнести In-Sn [92] (рис. 1.4a), Zn-Cu [116] и Zn-Ag [117].

Несколько неожиданным является заметное влияние электродного потенциала на скорость диффузионно-контролируемого селективного растворения. К

примеру, плотность парциального тока по цинку i_{Zn} , регистрируемая в ходе СР латуни Zn70Cu в хлоридном водном растворе при $t < 0.2$ с, увеличивается при облагораживании потенциала [116]. Возможно, в данный период процесса переход Zn из сплава осуществляется в смешанно-кинетическом режиме. В то же время для СР сплавов In80Sn, In95Sn [92], Zn70Ag [117] характерно влияние E на i_A в течение всего периода регистрации кривых спада тока; линейность коттрелевой $i_A, t^{-1/2}$ -зависимости при этом сохраняется (рис. 1.4а). Очевидно, этот эффект нельзя объяснить вкладом каких-либо недиффузионных стадий.

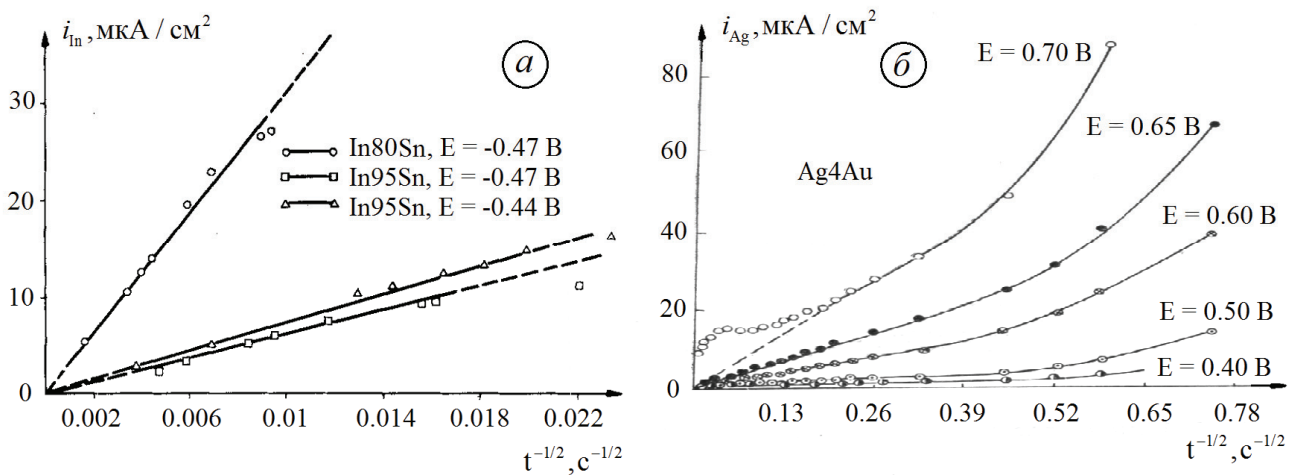


Рис. 1.4. Зависимость парциальной скорости растворения (а) - индия из In,Sn-сплавов в 3 М NaCl + 0.01 М HCl [92] и (б) - серебра из Ag,Au-сплава в 0.1 М KNO₃ [20] от времени при разных электродных потенциалах

Простейшая модель твердофазной диффузии с постоянным коэффициентом D_A^* не позволяет объяснить и изменение скорости избирательного растворения α -латуни при вариациях гидродинамического режима [118], и тем более снижение наклона $i_A, t^{-1/2}$ -кривых во времени, наблюдаемое на сплавах Cd70Ag [119], Zn70Cu [116], а также систем на основе электроотрицательного компонента, например, Ag4Au [20] (рис. 1.4б). Последний эффект означает, что диффузионная подвижность D_A^* зависит от времени. Обобщение результатов исследования твердофазной диффузии при СР сплавов [119,120] приводит к выводу, что условие $D_A^* = \text{const}$ характерно только для легкоплавких сплавов с высокой концентрацией В.

Эффекты Киркендалла [121] и массообмена сплава со средой учтены в [122] при моделировании процесса СР. Показано, что они приводят к смещению межфазной границы, но не изменяют параболического $i_A, t^{-1/2}$ -критерия диффузионной кинетики. Действительно, парциальный поток диффузии в таком случае выражается уравнением (1.6а), в котором вместо D_A^* фигурирует постоянный коэффициент взаимодиффузии \tilde{D} [50,122,123]. Толщина твердофазной диффузионной зоны в сплаве

$$\delta_{\text{all}}(t) = N_A^v (\tilde{D} \cdot t)^{1/2} / \gamma \quad (1.7a)$$

зависит от параметра γ , численно учитывающего эффект смещения границы. Его значение определяется условием:

$$\pi^{1/2} \gamma \cdot \text{erfc}(\gamma) \cdot \exp(\gamma^2) = (N_A^v - N_A^s) / (1 - N_A^s). \quad (1.7б)$$

Однако справедливость этих соотношений для тугоплавких сплавов систем Cu-Au [124,125] и Ag-Au [99,122] подтверждена только с учетом значительного пересыщения поверхностного слоя сплава по вакансиям, концентрация которых N_{\square} существенно выше равновесной N_{\square}^{eq} . На практике базовое положение модели $\tilde{D} = \text{const}$ все равно зачастую нарушается. На примере Cu,Au-сплавов экспериментально подтверждено [124,125], что сколь-либо заметное изменение параметра \tilde{D} по глубине поверхностного слоя отсутствует. Следовательно, зависимость коэффициента взаимной диффузии от времени является наиболее вероятной причиной искривления коттрелевых $i_A, t^{-1/2}$ -хронограмм.

Такую зависимость можно объяснить снижением концентрации сверхравновесных вакансий $N_{\square}(t)$ во времени из-за гибели на стоках, так как при этом уменьшается и коэффициент взаимодиффузии $\tilde{D}(t) = D_{\square} N_{\square}(t)$. Работа вакансионных стоков конечной мощности принята во внимание в работах [111,126-129], в которых решены диффузионные задачи гальвано- и потенциостатического СР бинарного сплава. В рамках рассмотренной модели твердофазного массопереноса

учтены эффекты массообмена электроотрицательного компонента с внешней средой и связанного с ним смещения межфазной поверхности раздела, а также заторможенная ассимиляция неравновесных вакансий на стоках разной природы: структурных дефектах и за счет образования бивакансий. Зависимость плотности парциального диффузионного потока электроотрицательного компонента от времени теперь описывается выражением [111,127]:

$$j_A^{\text{diff}}(t)|_s = \frac{\gamma \cdot \tilde{D}(t)}{\Theta^{1/2}(t)}. \quad (1.8a)$$

Здесь транзиенты

$$\tilde{D}(t) = D_{\square} N_{\square}^{\text{eq}} + \frac{[\tilde{D}(0) - D_{\square} N_{\square}^{\text{eq}}] \cdot e^{-k_1 t}}{1 + [N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \cdot k_2 / k_1}, \quad (1.8б)$$

$$\Theta(t) = D_{\square} N_{\square}^{\text{eq}} t + \frac{D_{\square}}{k_2} \ln \left\{ 1 + \frac{k_2}{k_1 D_{\square}} [\tilde{D}(0) - D_{\square} N_{\square}^{\text{eq}}] (1 - e^{-k_1 t}) \right\} \quad (1.8в)$$

включают константы скорости процессов исчезновения сверхравновесных вакансий на дефектах структуры k_1 и с образованием бивакансий k_2 . Анализ показывает, что линейаризация хроноамперограммы сплава в коттрелевых координатах возможна теперь лишь в двух случаях, схематично отраженных на рис. 1.5.

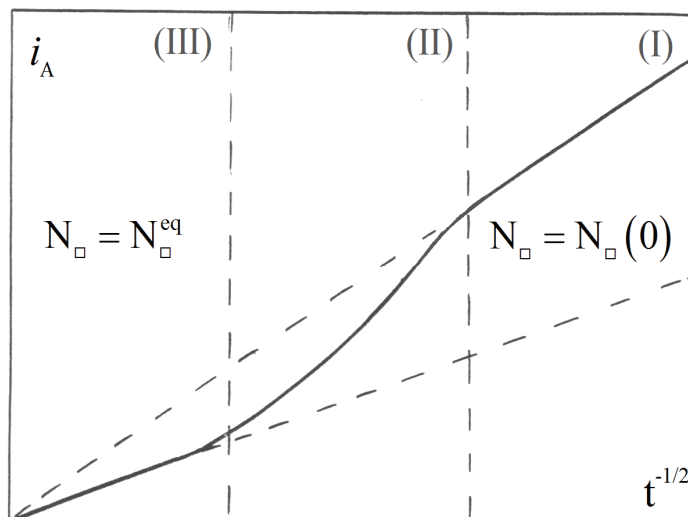


Рис. 1.5. Коттрелева хроноамперограмма бинарного сплава со стоками моновакансий конечной мощности [111,127]

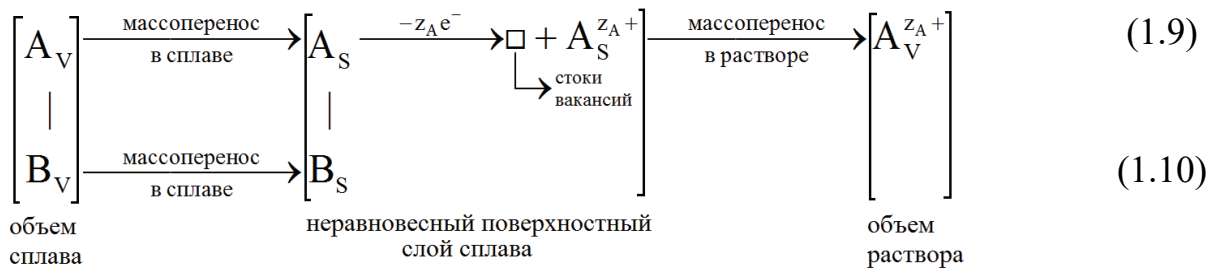
Первый реализуется сразу после начала СР, когда $k_1 t \ll 1$ или $k_2 N_{\square}(0) t \ll 1$, при этом $\tilde{D} = \tilde{D}(0)$ (область I). Второй – по завершении процесса релаксации вакансионной подсистемы, когда $k_1 t \gg 1$ или $k_2 N_{\square}(0) t \gg 1$, при этом $\tilde{D} = D_{\square} N_{\square}^{eq}$ (область III). Когда же $k_1 t \sim 1$ и $k_2 N_{\square}(0) t \sim 1$, на коттрелевой хроноамперограмме сплава возникает участок нелинейного спада скорости процесса (область II).

В релаксационной модели неравновесного поверхностного слоя не принимаются во внимание относительно быстрые процессы увеличения атомной доли моновакансий от равновесного N_{\square}^{eq} до сверхравновесного значения $N_{\square}(0)$. Иными словами, не рассматриваются такие стадии СР, как перенос заряда и декристаллизация. Несмотря на это, результаты этого подхода соответствуют заключениям параметрической модели СР о роли условий опыта в кинетике твердофазного диффузионного массопереноса [21,104,130].

Согласно описанной диффузионно-кинетической модели избирательного растворения сплава при ограниченной мощности вакансионных стоков [111,126-129], для твердофазного массопереноса в сплаве характерен идеально гладкий и плоский фронт диффузии. Иными словами, объемный массопоток намного превышает потоки, осуществляемые по дислокациям, а также границам кристаллитов. Однако расчет приводит к выводу [111], что диффузионная зона в Cu,Pd-, Cu,Au-, Ag,Pd- и Ag,Au-сплавах очень мала по толщине, причем даже с учетом повышенной концентрации неравновесных точечных дефектов. Кроме того, оценка соотношения дислокационного, зернограничного и моновакансионного потоков при 298 К позволяет заключить, что поток компонентов в указанных поликристаллических металлических системах преимущественно локализован по межзерненным границам [111]. Фронт зернограничной, как и объемной, диффузии распространяется в соответствии с параболическим законом, и это полностью согласуется с линейной формой $i_A, t^{-1/2}$ -зависимости сплавов. Отклонения коттрелевых хроноамперограмм от линейности обусловлены затруднениями в ассимиляции моновакансий, ибо атомарный механизм зернограничной диффузии также вакансионный [21,59,131,132]. Таким образом, по-прежнему массоперенос в сплаве

может рассматриваться как объемный, но с диффузионной зоной, которая резко неоднородна по толщине. Как следствие, найденные на опыте величины концентрации сверхравновесных вакансий, коэффициента взаимодиффузии, параметров мощности вакансионных стоков, и тем более толщины диффузионной зоны являются лишь эффективными.

Схему СР (1.1) при докритических потенциалах следует расширить с учетом стадий твердофазного взаимодиффузионного массопереноса атомов А и В в сплаве, жидкофазного диффузионного массопереноса ионов A^{z_A+} в растворе электролита, а также формирования и стока неравновесных вакансий:



Как правило, процесс СР твердых растворов замещения при $E < E_{cr}$ начинает лимитироваться твердофазной диффузией уже через несколько секунд после начала анодной поляризации. Большинство развитых к настоящему моменту физико-химических моделей твердофазного массопереноса учитывают определяющую роль сверхравновесной вакансионной подсистемы, формирующейся при ионизации электроотрицательного компонента. В то же время до сих пор не рассмотрено одновременное действие эффектов массообмена растворяющегося металла с раствором электролита, связанного с ним перемещения межфазной границы, а также жидкофазной диффузии ионов и неравновесности поверхностного слоя. Как следствие, не представляется возможным выявить относительный вклад этих факторов в кинетике избирательного растворения сплава. Кроме того, такие равновесные эффекты, как исходная шероховатость твердого электрода и сегрегация компонентов в поверхностном слое сплава [60-62,133] вообще не учитывались. Отметим, что сегрегационный эффект принять во внимание достаточно просто, используя изотерму равновесной твердофазной адсорбции [60] для расчета поверхностных концентраций компонентов сплава. Напротив, эффект шерохова-

тости поверхности, проявляющийся в значении диффузионного массопотока, требует глубокого теоретического обоснования.

1.2.2. Эффект шероховатости в кинетике гетерогенных процессов

1.2.2.1. Количественные характеристики шероховатости

Экстенсивные параметры кинетики любой гетерогенной реакции или адсорбционного процесса должны быть нормированы на площадь реакционной поверхности. Только в случае идеально гладких поверхностей жидких фаз (например, ртути) процедура нормировки сводится к делению на площадь видимой поверхности. Для поверхности твердого монокристалла характерна морфологическая нерегулярность, которая вызвана наличием адсорбированных чужеродных атомов и молекул или дефектов структуры [134,135] (моно- и полиатомные ступени, кинки, питтинги, холмы, выступы, впадины). Поликристаллическая поверхность с зёрнами и кристаллитами разного размера, а также их границами и чужеродными включениями приводит к нерегулярности как атомного, так и более крупного масштаба.

Под шероховатостью будем понимать морфологическую, или геометрическую неоднородность поверхности, причиной которой являются неровности надатомного уровня.

Для количественного описания шероховатости поверхности твердой фазы используют две взаимосвязанные меры площади [113]. Истинная (микроскопическая) площадь S равна сумме площадей всех выступов и впадин. Геометрическая (видимая, макроскопическая) площадь S_g равна площади проекции межфазной границы, найденной по ее срезу перпендикулярно средней нормали. Истинная и геометрическая площади поверхности могут совпадать, только если она является идеально гладкой. В случае твердых фаз параметр S всегда превышает S_g , а соответствующее отношение равно фактору шероховатости поверхности [136]:

$$f_r = S/S_g . \quad (1.11)$$

Универсального метода измерения S и f_r не существует, так как все известные подходы применимы к ограниченному числу физико-химических систем. Более того, физический смысл истинной площади поверхности, а значит и фактора шероховатости, зависит от метода их измерения, от теоретической модели, на которой основан этот метод, а также от условий его применения. Для данной поверхности, вообще говоря, можно найти несколько разных значений S и f_r в зависимости от характеристик метода.

Так, общепринятым для определения истинной площади твердых тел считается метод Брунауэра-Эмметта-Теллера, в основе которого лежит анализ изотермы адсорбции неких пробных молекул из газовой фазы [137]. К недостаткам такого *ex situ* метода относится необходимость извлечения образца из среды, а также неоднозначность найденной величины S , которая фактически пропорциональна площади, занимаемой одной пробной молекулой.

Очевидно, что значения истинной площади S и фактора шероховатости f_r , полученные в условиях эксперимента, максимально близких к режиму, в котором оно будет использовано, являются оптимальными. Следуя [138-140], укажем научно обоснованные физико-химические методы *in situ* определения этих параметров. Емкостные методы основаны на определении дифференциальной емкости ДЭС [141-145]. В основе адсорбционных методов лежит измерение заряда, отвечающего десорбции или адсорбции различных пробных частиц [146-150]. Наконец, диффузионно-кинетические методы базируются на соотношении между площадью электрода и транзитом силы тока [112,151].

Величины S и f_r являются интегральными, поэтому с их помощью невозможно охарактеризовать локальные морфологические характеристики, а также микроструктуру, микрорельеф, распределение неровностей по высоте и т.д. Для решения этих задач используются такие информативные методы, как сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия (АСМ), базирующиеся на получении массива данных о профиле поверхности при помощи электронного или оптического зондирования [152-166]. К сожалению, результаты определения морфологических характеристик этими методами все же не являются

вполне однозначными, так как найденные параметры микрогеометрии зависят от размера области сканирования [167,168]. Подход, предполагающий использование как интегральных, так и микроскопических параметров [169] при анализе морфологии твердой поверхности представляется наиболее корректным.

Поверхностная шероховатость зачастую рассматривается в рамках фрактального подхода [170]. Элементарная геометрия позволяет адекватно описать только регулярные поверхности и оперирует с топологической (R_{top}) и евклидовой (R_E) размерностями пространства. Идеально гладкая поверхность характеризуется параметрами $R_{\text{top}} = R_E = 2$. Для шероховатой поверхности независимо от степени морфологической нерегулярности $R_{\text{top}} = 2$ и $R_E = 3$, поэтому ни топологическая, ни евклидова размерность не позволяют сделать вывод, насколько разупорядоченной является рассматриваемая поверхность. Значение же фрактальной размерности удовлетворяет условию $R_{\text{top}} \leq R_f \leq R_E$, причем с ростом шероховатости параметр R_f увеличивается. Поверхность, для которой фрактальная и топологическая размерности близки, относят к слабо разупорядоченным, в случае же $R_f > R_{\text{top}}$ – к сильно разупорядоченным. Значение R_f для твердых фаз позволяют определить методы СТМ и АСМ [152-154].

Получены многочисленные экспериментальные данные, подтверждающие немаловажную роль геометрической формы электрода [171-175] и морфологической неоднородности поверхности твердой фазы в кинетике гетерогенных процессов [176-186], значении адсорбционных [141,161,187,188] и адгезионных [189] характеристик поверхности, а также емкости ДЭС [141,144,187,190], импеданса и адмиттанса [191-197]. Особенно важным следует признать исследование роли морфологической нерегулярности реакционной поверхности в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, когда необходимо решить нетривиальную задачу по нахождению параметров диффузионных зон, формирующихся зачастую с обеих сторон поверхности раздела взаимодействующих фаз. При этом следует учитывать, что корректное описание эффекта шероховатости является достаточно сложной проблемой, если гетерогенный физико-химический процесс контролируется стадией массопереноса.

1.2.2.2. Шероховатость поверхности и диффузионный массоперенос

В случае, если брутто-процесс контролируется некой кинетической стадией, то количественный учет фактора шероховатости реакционной поверхности сводится к замене геометрической площади S_g на истинную S . Однако такой подход не приемлем в диффузионном и смешанно-кинетическом режиме. Дело в том, что кинетические соотношения, описывающие нестационарный массоперенос, должны быть получены решением задачи по поиску пространственно-временного профиля концентрации диффузанта, формирующегося вблизи шероховатой межфазной поверхности. Очевидно, что такое решение не сводится лишь к нормировке потока или концентрации диффузанта, найденных для идеально гладкой плоской поверхности, на фактор шероховатости.

Диффузионный поток J^{diff} вещества, участвующего в гетерогенном диффузионно-контролируемом процессе, пропорционален площади фронта диффузионного поля S^{diff} на расстоянии от поверхности раздела фаз, соответствующем толщине диффузионного слоя [113]. Фронт диффузии, формирующийся вблизи идеально гладкой поверхности жидкой фазы, полностью повторяет ее профиль, поэтому S^{diff} равна геометрической площади, которую и нужно использовать в расчетах. В случае же твердой шероховатой поверхности площадь диффузионного фронта зависит от времени измерения диффузионного потока (рис. 1.6).

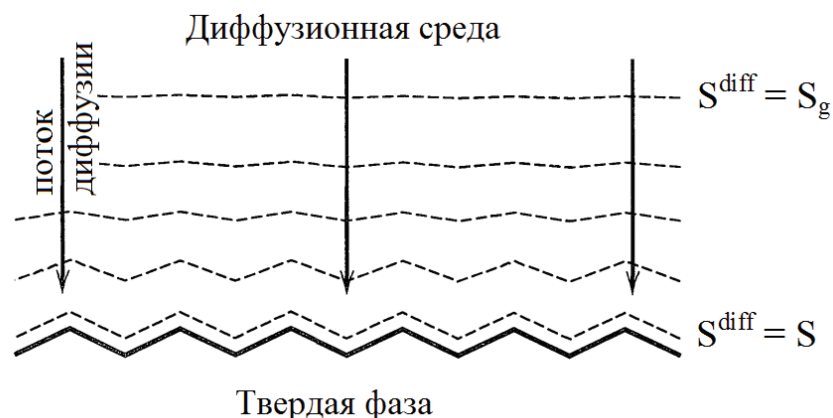


Рис. 1.6. Диффузионное поле (пунктир) вблизи шероховатой поверхности в разные моменты времени диффузионно-контролируемого процесса

В начальный период образования диффузионной зоны ее толщина δ не превышает размеров неровностей поверхности. Очевидно, что в таком случае профиль диффузионного фронта полностью отвечает микрошероховатому рельефу поверхности. Как следствие, поток диффузии должен быть нормирован на истинную площадь поверхности S . С течением времени параметр δ растет, а фронт диффузии становится все менее чувствительным к микро- и тем более наношероховатости поверхности, причем $S_g < S^{\text{diff}} < S$. Наконец, если δ намного превысит наибольший размер неровности, диффузионный фронт станет плоским, а для нормировки потока диффузии следует воспользоваться уже геометрической площадью реакционной поверхности.

Опытные данные подтверждают, что шероховатость межфазной поверхности и диффузионный поток вещества тесно взаимосвязаны. Так, в [198] обнаружен существенный рост скорости массопереноса при переходе от гладкой к шероховатой поверхности фазы. Роль фактора шероховатости в значении диффузионных параметров исследована в [199-203] на никелевых поверхностях с регулируемой модельной шероховатостью. Обнаружено, что при увеличении отношения средней высоты неровностей \bar{e} к среднему расстоянию между ними $\bar{\lambda}$ растет скорость редокс-перехода в системе феррицианид/ферроцианид [201,202]. Отметим, что искусственные неровности на поверхности изученных фаз по размеру не превышали 1 мм. Учитывая, что в водном растворе коэффициент диффузии ионов $D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) \sim 10^{-6}$ см²/с, а толщина диффузионной зоны $\delta_{\text{sol}} = \left\{ 2D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})t \right\}^{1/2}$, то в момент времени $t = 100$ с параметр $\delta_{\text{sol}} \approx 0.1$ мм, что намного меньше среднего размера неровностей. Как следствие, повышение скорости процесса связано именно с увеличением S .

Увеличение массопотока с ростом шероховатости межфазной поверхности подтверждается и на примере иных физико-химических процессов, включая мембранное разделение газов [204], первапорацию [205] или обратный осмос [206,207], а также перенос водорода через пленку медно-палладиевого сплава

[208,209]. Расчет показывает [205,210,211], что причиной такого эффекта всегда является рост истинной площади межфазной поверхности. Однако диффузионный поток не всегда пропорционален фактору шероховатости, большое значение имеют толщина диффузионного слоя и размер неровностей поверхности.

Таким образом, эффект шероховатости поверхности твердой фазы в транзитных диффузионно-кинетических измерениях, скорее всего, является нелинейным и определяется соотношением между размером неровностей, коэффициентом диффузии и временем регистрации кинетических кривых. Строгое количественное обоснование нелинейного характера эффекта шероховатости в физикохимии гетерогенных процессов проводится методом теоретического моделирования.

1.2.2.3. Моделирование эффекта шероховатости

Для теоретического описания физико-химических процессов, кинетика которых в известной степени определяется спецификой микрогеометрии нерегулярной реакционной поверхности, используется нефрактальный подход. Для него характерно теоретическое моделирование собственно шероховатой поверхности с помощью аналитических [212-214] и случайных [215-217] функций или же гетерогенных процессов на такой поверхности, к примеру, методом Монте-Карло [218-222]. Количественный вклад эффекта шероховатости поверхности в значение кинетических параметров определяется решением дифференциальных уравнений, описывающих рассматриваемую физико-химическую задачу. Граничные условия этой задачи и включают математическую функцию профиля поверхности.

Решение подобных проблем проводят, применяя различные математические методы. Так, при помощи интегральных преобразований Лапласа, Фурье или Лапласа-Карсона [223-225] задачу упрощают путем снижения числа независимых переменных, что позволяет получить ее аналитическое решение. С использованием метода возмущений [226] и разделения переменных [223] задается процедура поиска и формат итогового решения. В методе возмущений окончательный результат находят в виде разложения в ряд по малому параметру $\bar{\epsilon}/\bar{\lambda} < 1$. Именно с использованием метода возмущений К. Вагнером [227] впервые осуществлен тео-

ретический анализ диффузионно-контролируемого селективного окисления бинарного сплава с движущейся шероховатой границей раздела и сформулированы условия ее морфологической устойчивости.

Альтернативный аналитический метод разделения переменных изначально представляет искомую характеристику в форме произведения нескольких независимых функций, зависящих от разных переменных. Оба указанных метода достаточно точны в некотором диапазоне значений фактора шероховатости и дают универсальный результат, не зависящий от характера пространственного распределения и формы неровностей.

Существенное ограничение применимости обоих методов – представление искомой функции в виде бесконечного ряда, ибо это заметно осложняет анализ полученных результатов. Кроме того, аналитическое решение применимо, если поверхность является сравнительно гладкой, и ее фактор шероховатости относительно мал. Соответственно его использование в реальных физико-химических системах достаточно ограничено. Численные методы решения дифференциальных уравнений позволяет обойти такие ограничения, а также определить границы применимости аналитического подхода к выявлению вклада эффекта шероховатости в кинетику гетерогенного процесса. Метод конечных элементов [228] основан на дискретизации непрерывной задачи и аппроксимационном описании исходной задачи системой алгебраических уравнений.

Нефрактальный подход широко применяется при решении теоретических задач по установлению роли шероховатости поверхности твердой фазы в кинетике гетерогенной реакции, лимитируемой диффузией [229-237]. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о нелинейном влиянии фактора шероховатости межфазной поверхности на экстенсивные физико-химические параметры процесса. К примеру, диффузионный импеданс Варбурга Z и токовый транзистент $I(t)$, регистрируемые на шероховатом электроде заданного профиля с $f_r < 1.5$ описываются следующим образом:

$$Z(\omega) = Z_f(\omega) \cdot \varphi(\omega). \quad (1.12)$$

$$I(t) = I_f(t) \cdot \varphi(\delta), \quad (1.13)$$

Здесь $Z_f(\omega)$ и $I_f(t)$ отвечают соответственно значению импеданса Варбурга и токовому транзиенту на электроде с идеально гладкой плоской поверхностью.

Функция $\varphi(\delta)$ зависит от характеристичных размеров неровностей, а также от толщины диффузионной зоны δ , причем если $\delta \rightarrow 0$, то $\varphi(\delta) \rightarrow f_r$, а при $\delta \rightarrow \infty$ функция $\varphi(\delta) \rightarrow 1$. В свою очередь, поправочная функция $\varphi(\omega)$ меняется в зависимости от частоты переменного тока ω . Если $\omega \rightarrow 0$, то функция $\varphi(\omega) \rightarrow 1$, тогда как при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) функция $\varphi(\omega) = f_r$.

Иными словами, если толщина диффузионного либо осциллирующего концентрационного слоя намного превышает средний размер неровностей, то скорость диффузионного массопереноса является нечувствительной к микрогеометрии шероховатой поверхности и пропорциональна видимой площади электрода. Иная ситуация наблюдается в импульсной хроноамперометрии и в высокочастотной импедансометрии, когда пограничный слой повторяет поверхностный микропрофиль. В таком случае в расчетах импеданса и силы тока необходимо учесть истинную площадь поверхности. В целом функции φ нелинейно снижаются с частотой или во времени от f_r до единицы. Очевидно, такой нелинейный характер эффекта шероховатости в значении диффузионного тока или импеданса существенно затрудняет их нормировку, ибо требует, как минимум, оценки границ зоны нелинейности.

Для достаточно общего описания шероховатой поверхности, когда не принципиальна форма, абсолютные и относительные размеры неровностей, а также характер распределения их по поверхности, используется фрактальный подход [238-259]. Для характеристики степени морфологической нерегулярности используется фрактальная размерность R_f . Фрактальный подход, в основном, используется для высокоразвитых, пористых фаз и особенно эффективен, если нужно знать только суммарный отклик гетерогенной системы на эффект шероховатости, ибо в

детализации геометрии в таком случае нет необходимости, тем более что на микроуровне она либо неизвестна, либо не воспроизводится.

Фрактальные профили формируют, например, с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса [170,260,261]:

$$W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\varepsilon} \left[\sum_{\zeta=0}^{\Omega} (R_f - 1)^{\zeta} \cos\left(b^{\zeta} \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}}\right) \right]. \quad (1.14)$$

Она характеризуется фрактальной размерностью R_f (для гофрированных профилей $1 < R_f < 2$) и представляет собой суперпозицию из Ω индивидуальных гармоник (в пределе $\Omega \rightarrow \infty$) с параметром пространственно-волнового масштабирования $b > 1$ (рис. 1.7).

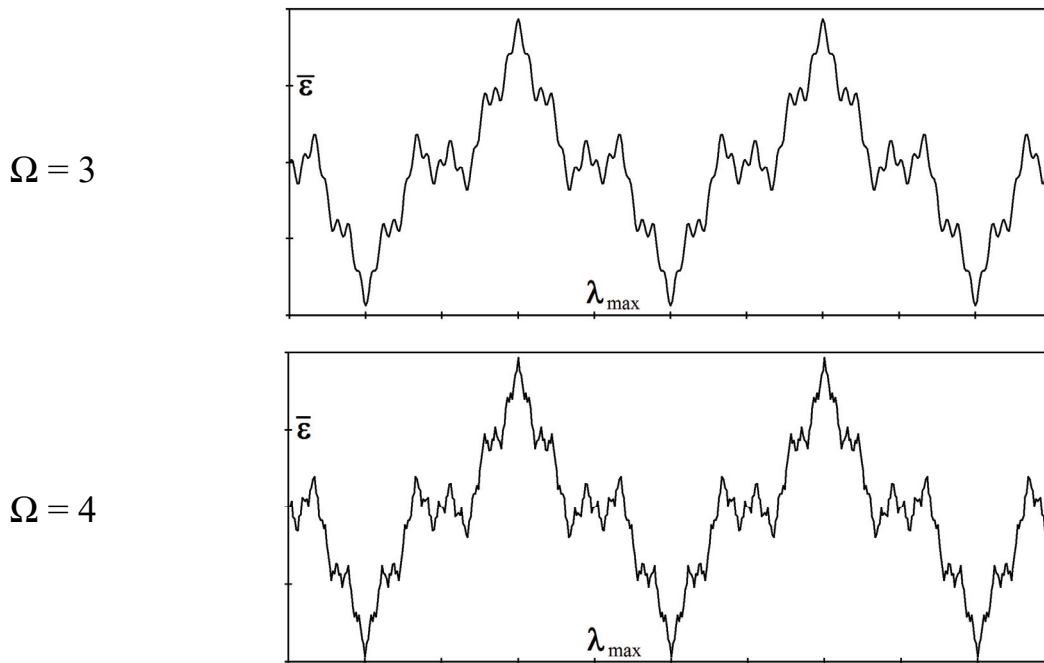


Рис. 1.7. Профили электродных поверхностей, моделируемых модифицированной функцией Вейерштрасса $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$ при $R_f = 1.5$ и $b = 3$

Данная функция проявляет свойство самоподобия в пределах конечного диапазона разрешения (рис. 1.8). Индивидуальные гармоники фрактального профиля характеризуются парциальными длинами волн $\lambda_{\max}/b^{\zeta} = \lambda_{\zeta}$ ($\zeta = 0, 1, 2, \dots, \Omega$), значения которых лежат в интервале от $\lambda_{\min} = \lambda_{\Omega} \equiv \lambda_{\max}/b^{\Omega}$ до λ_{\max} .

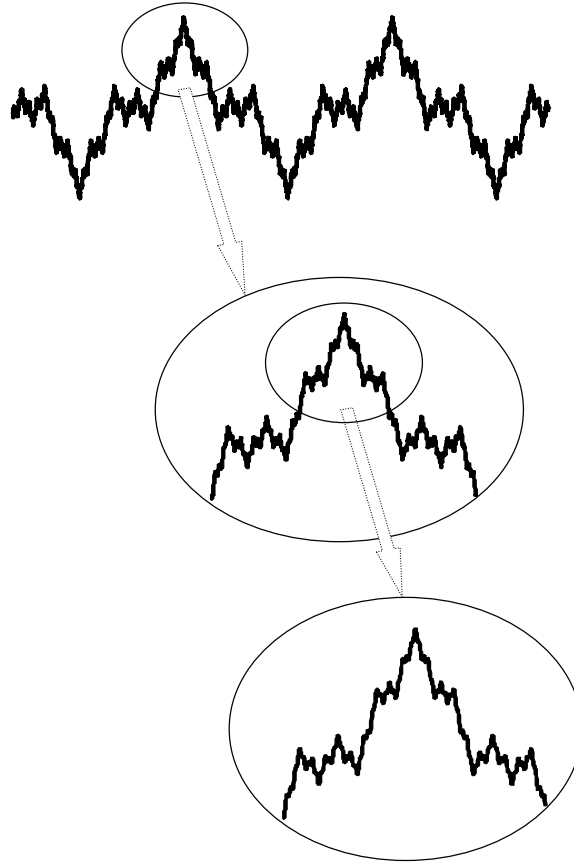


Рис. 1.8. Масштабирование фрактальной функции Вейерштрасса

Расширением спектра применимости моделируемого профиля к описанию реальных поверхностей твердых фаз является рандомизация функции Вейерштрасса [170,262,263]. Это достигается, в том числе, введением в (1.14) произвольной фазы ϕ , подчиняющейся нормальному распределению с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией.

В итоге генерируется диапазонно ограниченная случайная фрактальная функция Вейерштрасса-Мандельброта, описывающая статистически шероховатую поверхность:

$$W_{R_f, \Omega, b, \phi}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x) = \bar{\epsilon} \left\{ \frac{2[1 - b^{2(R_f-1)}]}{1 - b^{2\Omega(R_f-1)}} \right\}^{1/2} \left[\sum_{\zeta=0}^{\Omega-1} b^{(R_f-1)\zeta} \sin \left(b^\zeta \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}} + \phi_\zeta \right) \right]. \quad (1.15)$$

В работах А. Мехота [264,265] впервые обращено внимание на возможность использования фракталов для описания как шероховатой поверхности, так и электрохимического отклика нерегулярных межфазных границ. Наиболее система-

тичным, обоснованным и апробированным следует признать подход Л. Никоша и Т. Пайкоши [244,245,266-271], применяемый ими для расчета основных кинетических характеристик процессов, лимитируемых диффузией.

Основу подхода составляет предположение, что реальная поверхность любой твердой фазы является самоподобной и характеризуется некоторой фрактальной размерностью $R_f > 2$. Оптические, микроскопические [272] и адсорбционные исследования с применением молекул адсорбента различного размера [273] показывают, что реальные поверхности при масштабном переходе от неровности наименьшего размера λ_{\min} к неровности наибольшего размера λ_{\max} действительно могут быть охарактеризованы с помощью единственного параметра – эффективной фрактальной размерности. В работе [153] показано, что значения λ_{\min} и λ_{\max} могут быть определены методом циклической вольтамперометрии.

Применение положений модели Л. Никоша и Т. Пайкоши к расчету диффузионного импеданса Варбурга и токового транзистента в условиях диффузионно-лимитируемого переноса частиц к фрактальной поверхности проведено в [274]. Анализ показывает, что после наложения постоянного потенциала сила тока уменьшается по степенному закону:

$$I(t) = \text{const} \cdot t^{-\frac{R_f-1}{2}}, \quad (1.16)$$

а диффузионный импеданс, включающий омическое сопротивление R_z , соответствует уравнению (i – мнимая единица):

$$Z(\omega) = R_z + \text{const} \cdot (i\omega)^{-\frac{R_f-1}{2}}, \quad (1.17)$$

причем показатель степени зависит от фрактальной размерности R_f .

Для идеально гладкой поверхности $R_f = 2$, отсюда $\frac{R_f-1}{2} = \frac{1}{2}$ и выражения (1.16) и (1.17) сводятся, как и следовало ожидать, к известным уравнениям Коттреля и Варбурга, соответственно. При $R_f > 2$ показатель $\frac{R_f-1}{2} > \frac{1}{2}$, т.е. спад тока

на шероховатом электроде происходит быстрее по сравнению с идеально гладким, что вполне соответствует физическому смыслу.

В работе [266] проведена верификация уравнения (1.16) с использованием компьютерного моделирования. Оказалось, что параметр const пропорционален площади межфазной границы и зависит от размеров неровностей:

$$\text{const} \propto S \cdot \left[\frac{\lambda_{\min}}{D} \right]^{\frac{R_f-1}{2}} = S_g \cdot \left[\frac{\lambda_{\max}}{D} \right]^{\frac{R_f-1}{2}}. \quad (1.18)$$

Как следствие, фактор шероховатости фрактальной поверхности зависит как от соотношения размеров неровностей, так и от фрактальной размерности:

$$f_r = \frac{S}{S_g} = \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{\frac{R_f-1}{2}} \geq 1. \quad (1.19)$$

Как и следовало ожидать, при $R_f = 2$ фактор шероховатости $f_r = 1$, в то время как при $R_f > 2$ его значение может быть намного больше единицы.

Подтвердить корректность полученных теоретических результатов экспериментально оказалось весьма затруднительно. При этом в работах [246,275] формула (1.19) используется для оценки истинной площади поверхности межфазных границ полупроводник/раствор и металлический цинк/раствор. Следует отметить, что согласно [247] значение λ_{\min} должно быть больше 10 нм, так как только в этом случае исключается влияние атомной нерегулярности поверхности на результаты фрактального анализа диффузионно-лимитируемых процессов на шероховатой поверхности.

Результаты импедансометрических исследований, проведенных в [276] с применением модельных фрактальных систем, в целом согласуются с теоретическими выводами. Однако эти искусственные системы далеки от обычно используемых на практике. Более того, результаты исследования корреляции между шероховатостью поверхности реальных полированных платиновых и золотых электродов и их импедансом в водных растворах серной кислоты [277] вообще не соответствуют ни одной из разработанных моделей. В связи с этим, в частности, Т.

Пайкоши в работе [191] ставит под сомнение, а З. Кернер в [192,193] вообще опровергает основное допущение модели о том, что именно морфологическая, а не структурно-энергетическая разупорядоченность поверхности является главной причиной отклонения импеданса шероховатого электрода от идеального поведения.

Таким образом, проблема шероховатости межфазной поверхности в физикохимии гетерогенных процессов является достаточно многогранной. Очевидно, что данный эффект сложным, нелинейным образом должен проявляться и в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, изучаемых различными нестационарными методами. Многочисленные опытные данные показывают, что процессы диффузионного массопереноса играют определяющую роль в кинетике селективного растворения гомогенных сплавов. Следовательно, корректное решение задачи по установлению диффузионно-кинетических параметров процесса СР возможно лишь с учетом эффекта шероховатости. Особого внимания заслуживает вопрос о его роли в кинетике селективного растворения, протекающего со смешанным диффузионно-электрохимическим контролем, а также в случае сопряжения диффузионных потоков на межфазной границе. При этом следует систематически проанализировать роль геометрии неровности различных поверхностей нефрактального и фрактального типа с одинаковым фактором шероховатости в значении измеряемых экстенсивных характеристик процесса.

До сих пор речь шла о равновесной шероховатости межфазной поверхности, морфологическая устойчивость которой термодинамически и кинетически обусловлена. Опытные данные показывают, что при достижении определенных условий селективного растворения неравновесный поверхностный слой сплава переходит из морфологически стабильного в метастабильное критическое состояние. При его нарушении становятся возможными необратимые фазовые превращения, т.е. рекристаллизация компонента В в поверхностном слое сплава, вследствие чего площадь электрода резко увеличивается. В следующем разделе рассмотрим физико-химические предпосылки перехода электродной поверхности в критическое состояние в ходе СР сплава.

1.3. Физикохимия критического состояния поверхности сплава при селективном растворении

1.3.1. Термодинамика возникновения критической поверхности

Фундаментальным аспектом явления селективного растворения сплава является неравновесность поверхностного слоя, отражающая открытый характер физико-химической системы "сплав-раствор электролита" [20,21,95-98,126-130,278,279]. Именно неравновесность поверхностного слоя, насыщенного структурными дефектами разных типов, не позволяет рассматривать процессы (1.9) и (1.10), протекающие в поверхностном слое с участием компонентов сплава, как линейно независимые.

Критерием термодинамической устойчивости бинарного твердого раствора к распаду на составляющие по схеме (1.1), описывающей селективное растворение с фазовым превращением, служит неравенство химических потенциалов i -го компонента в фазе сплава и в собственной фазе. Для электрохимически инертного металла В этот критерий может быть записан следующим образом [20,280,281]:

$$\mu_{\text{В(сплав)}} = \mu_{\text{В}}^0 + RT \ln a_{\text{В}^*} < \mu_{\text{В}}^0. \quad (1.20)$$

Здесь $a_{\text{В}^*}$ – термодинамическая активность электроположительного компонента в неравновесном поверхностном слое. Очевидно, что необходимое условие фазового превращения при селективном растворении А,В-сплава можно представить как $a_{\text{В}^*} > 1$. В соответствии с положениями равновесной химической термодинамики величина $a_{\text{В}}^{\text{S}} \leq 1$, однако в [282-284] повышение термодинамической активности металла В и последующая рекристаллизация его в собственную фазу обоснованы с позиций термодинамики необратимых процессов.

В основу термодинамического подхода положены результаты экспериментов по анодному растворению α -латуни в хлоридных средах в стационарных условиях [20,21,285], когда после предварительного СР условия опыта меняли таким образом, что становилась возможна ионизация медной составляющей сплава. Учитывали, что квазиравновесный характер процесса позволяет определить тер-

модинамическую активность электроположительного компонента по относительному смещению парциальных анодных кривых растворения В из сплава ($i_B - E_{B^{z_B+}|A-B}$) и собственной фазы В⁰ ($i_B - E_{B^{z_B+}|B^0}$) [21]:

$$a_{B^*} = a_B^s e^{-z_B F \Delta E / RT}, \quad (1.21)$$

Здесь $\Delta E = [E_{B^{z_B+}|A-B}(i_B) - E_{B^{z_B+}|B^0}(i_B)]$. Расчет по (1.21) показал, что термодинамическая активность меди на поверхности Zn,Cu-сплавов, подвергнутых селективному растворению, превышает единицу. Результат подтвердили и измерения напряжения электрохимических цепей Zn-Cu* | Cu²⁺ | Cu⁰ и Zn-Cu* | Cu⁺ | Cu⁰ [283] (рис. 1.9). Увеличение термодинамической активности электроположительного компонента (Ag) в условиях анодного растворения экспериментально обнаружено и для Zn,Ag-сплавов [117].

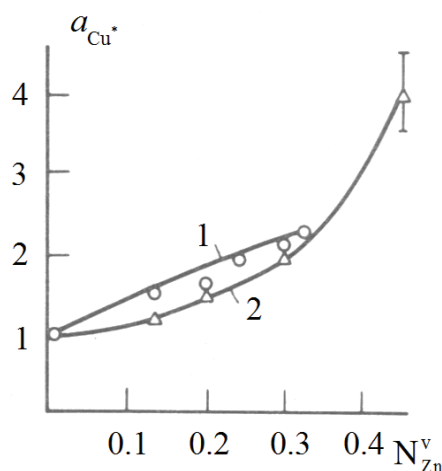
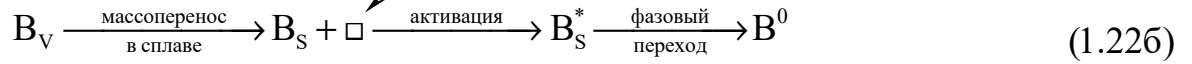
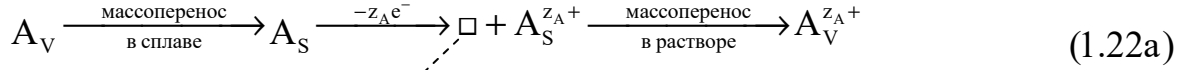


Рис. 1.9. Термодинамическая активность меди на поверхности сплавов системы Zn-Cu в растворах, содержащих 0.234 мМ Cu^{2+} (1); 0.1÷5 мМ Cu^+ (2) [283]

Теоретически повышение термодинамической активности металла В при СР А,В-сплава обосновано в [282-284] с привлечением методов неравновесной термодинамики и в рамках представлений о термодинамическом и кинетическом сопряжении физико-химических процессов с участием компонентов А,В-сплава по точечным дефектам структуры. Найдено, что вакансии □ выполняют роль промежуточных "частиц", способствуя перераспределению энергии Гиббса в высокодефектном поверхностном слое сплава и обеспечивая термодинамическое сопря-

жение двух параллельных процессов – анодного растворения электрохимически отрицательного компонента и изначально несамопроизвольного процесса ФП более благородного металла:



В [283] неравновесный поверхностный слой сплава моделируется совокупностью моноатомных слоев. Обобщенные химические потенциалы компонентов в j -том монослое $\mu_{B^*}^j$ и $\mu_{A^*}^j$ являются функциями не только давления, температуры и состава, но и дополнительной переменной ξ^{sj} . Она отражает неравновесность данного слоя, связанную с СР компонента А и в случае истинно селективного растворения в отсутствие релаксационных процессов в поверхностном слое измененного химического состава описывается наиболее простым соотношением:

$$\xi^{sj} = \int_0^\tau dn_{A_S^{z_A+}}(t). \quad (1.23)$$

Здесь τ - продолжительность СР, $n_{A_S^{z_A+}}$ - число молей металла А, перешедшего в раствор в ходе ионизации. Нарушение критерия устойчивости (1.20) означает, что пересыщение рекристаллизации положительно:

$$\Delta\mu_{B^*}^j = \mu_{B^*}^j - \mu_B^0 = RT \ln a_{B^*}^j > 0, \quad (1.24)$$

поэтому необходимое условие формирования критической поверхности может быть представлено следующим образом:

$$a_{B^*}^j = a_{B_S}^j \left[N_{\square}^j(0) / N_{\square}^{\text{eq}} \right] \frac{N_A^V}{N_B^V}^{(1-\kappa^j)} > 1. \quad (1.25)$$

Через параметр κ принимается во внимание возможность исчезновения моноатомных в процессе их коалесценции или стока к структурным дефектам ($0 \leq \kappa \leq 1$). Условие (1.25) означает, что атомы электрохимически положительного компонен-

та на границе раздела фаз сплав/раствор обладают повышенной энергией Гиббса. Вследствие этого поверхностная активность металла B^* может быть выше единицы, поэтому и становится возможным его фазовое превращение.

Предполагается, что при $\xi^{sj} < \xi_{cr}^{sj}$ термодинамическая активность $a_{B^*} < 1$, поэтому поверхностный слой устойчив по отношению к фазовым превращениям компонента В (рис. 1.10). Если же $\xi^{sj} > \xi_{cr}^{sj}$, то $a_{B^*} > 1$, и в поверхностном слое самопроизвольно и необратимо образуются микрокристаллы B^0 . Таким образом, постулируется существование некоторой "критической" степени дефектности поверхностного слоя, лишь с превышением которой рекристаллизация В в собственную фазу становится термодинамически возможной.

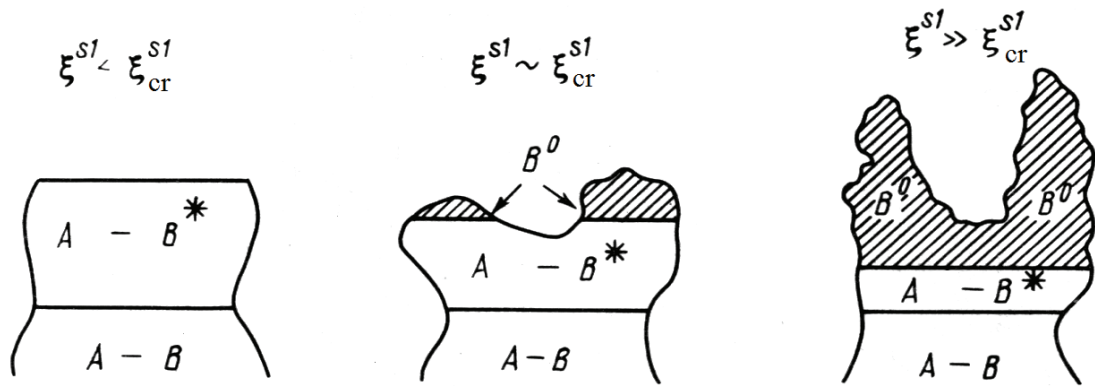


Рис. 1.10. Поверхность селективно растворяющегося А,В-сплава в докритическом, критическом и закритическом состоянии

Как следует из (1.23) и закона Фарадея, ξ^{sj} пропорциональна количеству электричества, пропущенного через электродную систему сплав/раствор электролита. Таким образом, можно говорить о существовании определенного критического заряда q_A^{cr} , пропускание которого является достаточным условием для начала фазового превращения и развития поверхности при СР. Очевидно, что минимальное критическое количество А напрямую определяется кинетическими закономерностями его растворения из сплава. Иными словами, термодинамическая возможность превращений компонента В в поверхностном слое А,В-сплава обусловлена кинетикой растворения электрохимически отрицательного компонента.

1.3.2. Кинетическая природа критического потенциала

Показано [283], что для случая СР сплава с термодинамически устойчивым компонентом В и в отсутствие его ионов в растворе критический заряд в потенциодинамических условиях поляризации определяется соотношением

$$q_A^{cr} = \frac{1}{v} \int_{E(0)}^{E_{cr}} i_A(E) dE, \quad (1.26)$$

а в потенциостатических измерениях равен

$$q_A^{cr} = \int_0^{t_{cr}} i_A(t) dt. \quad (1.27)$$

Поскольку плотность парциального тока растворения металла А из сплава i_A зависит от условий протекания этого процесса (например, гидродинамического режима, комплексообразования в растворе электролита, легирования сплава, температуры, скорости сканирования потенциала), то параметры опыта должны непосредственно влиять на морфологическую устойчивость поверхностного слоя и возможность фазового превращения компонента В. Феноменологические параметры E_{cr} и t_{cr} в таком случае должны иметь физический смысл потенциала и времени начала процесса ФП.

Достижение критического состояния неравновесного поверхностного слоя проявляется на поляризационных i_A, E -кривых и i_A, t -хроноамперограммах в виде резкого роста анодного тока с превышением E_{cr} и t_{cr} соответственно (рис. 1.11). В случае истинно селективного растворения, когда потенциалопределяющей является реакция (1.1), для сплавов с высоким исходным содержанием электроотрицательного компонента за характерным участком его селективного растворения следует область, где заметную роль играет процесс рекристаллизации металла В. Так растворяются Cu, Au- и Ag, Au-сплавы, построенные на основе меди и серебра [21, 22, 50, 59, 75, 98, 99], а также γ -фаза Zn, Cu-сплава [286]. При избирательном растворении А, В-сплавов с низкой концентрацией А критический потенциал не достигается, и интервал СР распространяется до потенциалов выделения O_2 из воды (рис. 1.11, пунктир).

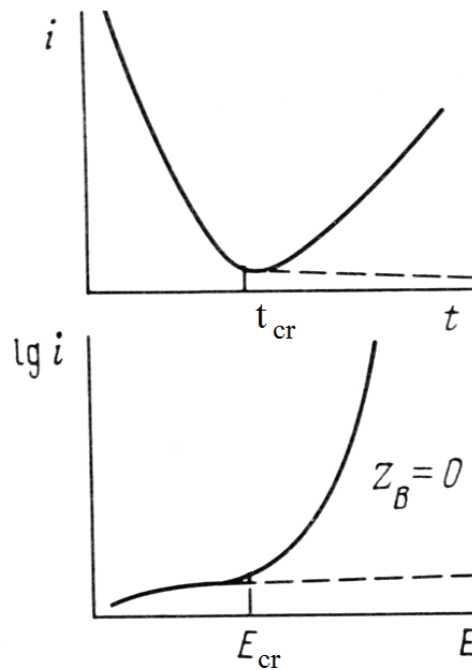


Рис. 1.11. Схематичные хроноамперограмма и вольтамперограмма бинарного сплава со стабильным компонентом [283]

Дело в том, что с повышением концентрации электроположительного металла В в сплаве параметры E_{cr} и q_A^{cr} растут, а при определенной атомной доле N_B^{Tamm} , называемой концентрационной границей стойкости Таммана [47,48,278,287], могут превысить значения потенциала и заряда, характерные для начала анодного выделения O_2 в водном растворе на данном сплаве. Поверхностный слой электрода в таких условиях остается морфологически стабильным.

Согласно правилу Таммана, при $N_B^{Tamm} = n/8$ ($n = 1, 2, \dots, 7$ в зависимости от природы металлической системы) резко меняется стойкость многих гомогенных А,В-сплавов к анодному растворению или коррозии, причем в непассивирующих средах, когда образование труднорастворимых солей и оксидов исключено. Трактовка Г. Таммана о формировании барьерного слоя из атомов В на поверхности полностью упорядоченного сплава [47,48] не подтвердилась, так как правило приближенно выполняется и при коррозии статистически неупорядоченных твердых растворов [288,289].

Согласно [278] необходимые и достаточные условия появления границы химической стойкости твердых растворов, содержащих благородный металл, вы-

текают из соответствующих условий возникновения морфологической неустойчивости и имеют вид:

$$E_{\text{corr}} \Big|_{N_B^v = N_B^{\text{Tamm}}} \geq E_{\text{cr}} \Big|_{N_B^v = N_B^{\text{Tamm}}} , \quad (1.28)$$

$$\int_0^{\tau} i_{\text{corr}}(t) \Big|_{E=E_{\text{corr}}} dt \geq q_A^{\text{cr}} \Big|_{N_B^v = N_B^{\text{Tamm}}} . \quad (1.29)$$

Здесь E_{corr} и i_{corr} – потенциал и сила тока коррозии, соответственно. Очевидно, что условия (1.28) и (1.29) определяют положение таммановской границы стойкости N_B^{Tamm} . Таким образом, меняя условия коррозии, т.е. E_{corr} и E_{cr} , можно смещать положение границы стойкости у сплавов одной и той же металлической системы.

Это возможно, в том числе, и потому, что критический потенциал морфологической дестабилизации поверхностного слоя гомогенного сплава связан с кинетическими особенностями растворения компонента А. Объемно-диффузионная кинетическая модель возникновения критического потенциала [75] исходит из пересыщения поверхностного слоя сплава по сверхравновесным вакансиям, тогда как поверхностно-диффузионные модели [59,76,82,84,290-292] ставят во главу угла латеральное перемещение ад-атомов В. Так, согласно используемым в работах [290,292] представлениям, развитие поверхности А,В-сплава является следствием нарушения баланса между нормальным к поверхности раздела потоком растворения А и тангенциальным потоком ад-атомов данного компонента, "залечивающим" возникающие пустоты. Поверхностно-диффузионный поток ад-атомов В задается уравнением Муллинса, в основе которого лежит действие капиллярных сил на шероховатой поверхности с участками различной кривизны [293,294]. Вводя понятие "критической" поверхности, отвечающей моменту начала ее развития и используя перколяционную концепцию возникновения пористости при СР сплава, авторы [290,292] получили выражение для E_{cr} .

Согласно такой модели параметр N_B^{Tamm} должен отвечать максимальной концентрации В, при которой электроотрицательный компонент уже не формирует в объеме сплава непрерывную взаимосвязанную сетку атомов А. Соответст-

венно поверхность сплава даже после длительной анодной поляризации не подвергается морфологической дестабилизации: электрохимически устойчивый компонент полностью покрывает ("пассивирует") электрод. При $N_B^v < N_B^{Tamm}$ растворение такой сетки, напротив, ведет к заметному увеличению шероховатости поверхностного слоя за счет локального изменения его кривизны в ходе селективного вытравливания металла А.

Однако экспериментальные значения N_B^{Tamm} всегда намного выше указанного ранее перколяционного порога, что объясняется в [290-292,295,296] появлением латерального градиента химического потенциала электроположительного металла, неравномерно обогащающего поверхностный слой в ходе СР. Предполагается, что связанный с этим поток поверхностной диффузии ад-атомов В вдоль искривленной поверхности способствует выравниванию поверхности электрода вследствие эффекта Гиббса-Томсона. Только если радиус кривизны неровностей достигает критического значения, превышающего характеристический размер перколяционной сетки ξ^{perc} , более вероятным становится процесс формирования и роста новых агрегатов из ад-атомов В, нежели их поверхностная диффузия, "залечивающая" шероховатость. Ситуация отвечает достижению критического потенциала, при котором наблюдается баланс потоков ионизации, приводящей к росту кривизны поверхности, и поверхностной диффузии (ПД), сглаживающей локально искаженный рельеф поверхностного слоя. Только при $E > E_{cr}$ массоперенос ад-атомов В уже не препятствует контакту перколяционной сетки с раствором электролита и дальнейшему глубокому анодному растворению А,В-сплава.

Описанная модель возникновения критического потенциала позволяет установить роль состава сплава в значении E_{cr} на базе решения уравнения эволюции поверхности с учетом конкуренции потоков СР и ПД и с использованием зависимости характерного размера перколяционной сетки (а значит, и критической локальной кривизны) от атомной доли компонента В [290,291]. Однако в рамках данного подхода не принимается во внимание ряд надежно установленных особенностей селективного растворения. Так, считается ничтожным массоперенос

компонентов в твердой фазе сплава, ибо раствор электролита в ходе СР проникает вглубь сплава непосредственно в ходе травления перколяционной сетки. Как следствие, при расчете E_{cr} в качестве лимитирующей стадии растворения рассматривается только необратимая стадия перехода заряда.

Отметим, что условие эволюционного развития поверхности сплава, построенное на балансе потоков селективного растворения и поверхностной диффузии, может быть, в принципе, использовано и вне рамок перколяционной модели. Так, в работе [297] развитие межфазной границы сплава с раствором описывается дифференциальным стохастическим уравнением, связывающим противоположно действующие процессы релаксационной поверхностной перегруппировки электроположительного металла, с одной стороны, и роста кривизны поверхности за счет растворения электроотрицательного металла, с другой. Моделирование процесса СР Ag,Au-сплавов методом Монте-Карло [298] показало, что конкуренция между поверхностной диффузией ад-атомов золота и селективного растворения серебра является критическим фактором в результирующей морфологии сплава.

Очевидно, что учет иных, нежели ионизация, стадий перехода металла А из сплава в раствор электролита при решении диффузионно-кинетической задачи стабилизации/эволюции поверхности сплава позволит сформулировать диагностические критерии для анализа кинетики СР в окрестности критического потенциала, причем более общего, чем в [290] характера.

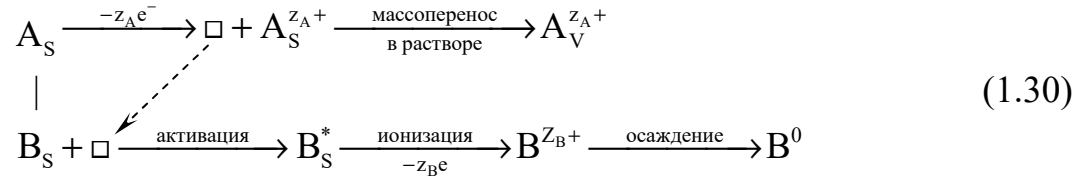
1.4. Физико-химические модели развития поверхности при селективном растворении сплавов

1.4.1. Термодинамика необратимых фазовых превращений

Как уже отмечалось выше, причиной морфологического развития поверхности селективно растворяющегося сплава являются фазовые превращения с участием электроположительного компонента В, которые необратимо протекают в неравновесном поверхностном слое сплава при закритических условиях анодной поляризации или избирательной коррозии. Рассмотрим подробнее возможные ва-

рианты реализации фазового перехода $V_S^* \rightarrow V^0$ в неравновесном поверхностном слое А,В-сплава [18-21,291,299-303]:

1. *Ионизация атомов V_S^* и обратное осаждение образующихся ионов V^{Z_B+} в собственную фазу V^0 :*



В этом случае в ходе начального периода СР металла А из сплава его поверхность обогащается компонентом В. За счет сопряжения процессов с участием А и В по вакансиям [50] электроположительный компонент в неравновесном высокодефектном поверхностном слое сплава переходит в метастабильное состояние V_S^* с повышенной термодинамической активностью [21,282]. Электродный потенциал реакции $V_S^* \rightleftharpoons V^{z_B+}$ оказывается ниже равновесного потенциала процесса $V^{z_B+} \rightleftharpoons V^0$, поэтому теперь растворяются оба компонента. В то же время ионы V^{z_B+} способны восстанавливаться на поверхности электрода с образованием фазы V^0 (рис. 1.12а). Такой процесс называется псевдоселективным растворением (ПСР).

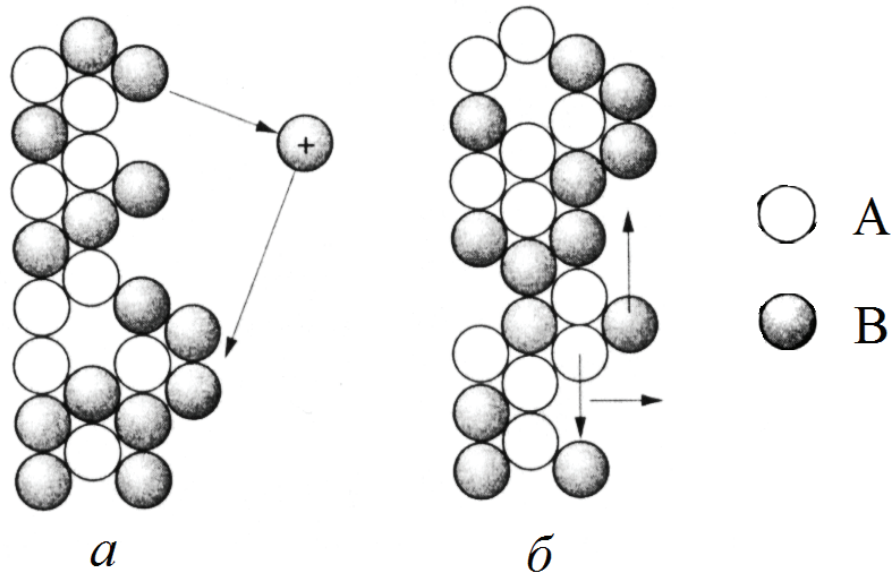


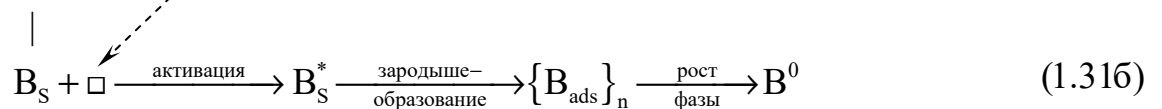
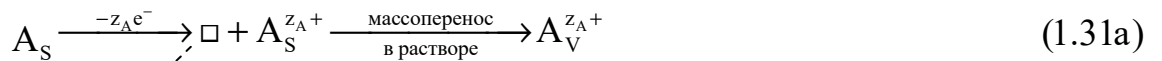
Рис. 1.12. Механизмы перехода V_S^* в собственную фазу [19]:
а) псевдоселективное растворение; б) фазовое превращение

Экспериментальным подтверждением ПСР α -латуней в хлоридной среде является, в частности, рост коэффициента селективности $Z_{Zn} > 1$ в результате осаждения ионов меди, перешедших в раствор на этапе равномерного растворения сплава [304]. Кроме того, осаждение Cu^0 из водного раствора в ходе обесцинкования α -латуни подтверждается металлографическими исследованиями [305].

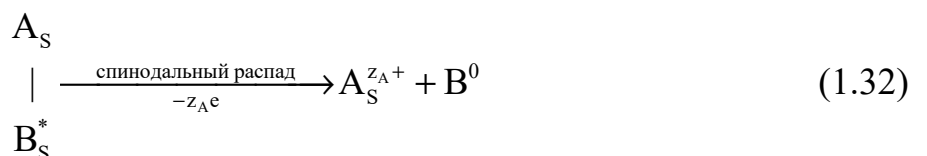
При $a_{B^*} > 1$ благоприятные условия для протекания ПСР сводятся к выполнению требования, согласно которому растворение сплава должно контролироваться окислением В, причем этот процесс должен протекать обратимо [23]. Вероятность псевдоселективного растворения сплава уменьшается при низких стационарных (при селективной коррозии) или анодных (в ходе электрохимического растворения) потенциалах А,В-сплава в данной среде, так как в этом случае исключается необходимое условие ПСР – переход компонента В в раствор.

2. Поверхностная диффузия ад-атомов B_S^* к местам формирования его собственной фазы B^0 (рис. 1.12б). Такой альтернативный путь фазового превращения реализуется только в случае истинно селективного растворения и предполагает образование адсорбированных атомов компонентов сплава и их поверхностную диффузию или взаимодиффузию. Поверхностно-диффузионный контроль процесса СР подтверждается экспериментально с применением электрохимических, физических и микроскопических методов [297,306-309]. Возможны два механизма формирования собственной фазы B^0 :

а) нуклеация и рост новой фазы электроположительного металла В [310]:



б) спинодальный распад двумерной фазы, состоящей из ад-атомов В и электролита, непосредственно контактирующего с поверхностным слоем сплава [291]:



В основе обоих механизмов лежит разрушение неравновесного поверхностного слоя, пересыщенного по вакансиям или ад-атомам В, с образованием фазы B^0 . Принципиальным отличием является то, что в случае нуклеации/роста фазовый переход требует преодоления энергетического барьера и является локализованным, в то время как спинодальный распад системы является безактивационным и происходит равномерно по всей фазе [311,312].

Механизм распада любого пересыщенного раствора определяется его составом и параметрами состояния системы [313]. Обычно полагают, что процесс зародышеобразования реализуется в системах, находящихся в метастабильном состоянии, соответствующем условию положительной второй производной энергии Гиббса по составу $\partial^2 G / \partial N_i^2 > 0$ (область II на рис. 1.13б).

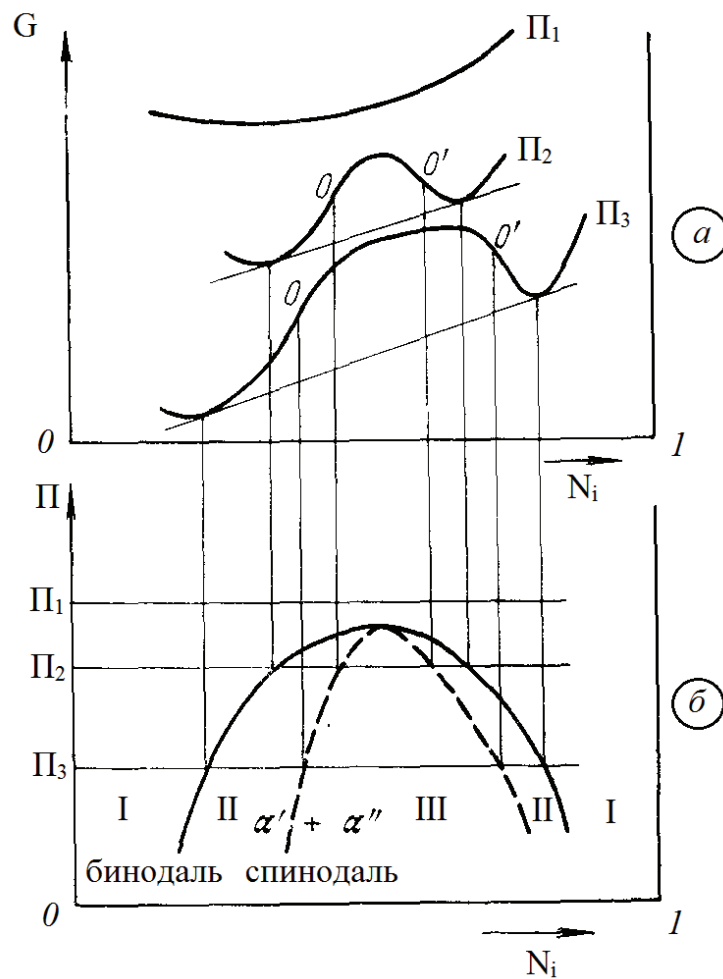


Рис. 1.13. (а) – Концентрационные зависимости энергии Гиббса при разных значениях параметра состояния Π . Точки O и O' отвечают перегибу на G, N_i -кривой; (б) – Диаграмма состояния, состоящая из областей стабильности (I), метастабильности (II) и лабильности (III) однофазной двухкомпонентной системы [314]

При этом распад твердого раствора не может сопровождаться непрерывным уменьшением свободной энергии [314]. Он оказывается возможным лишь в результате случайного и локализованного флуктуационного преодоления значительного энергетического барьера ΔG^* , отвечающего образованию критических по размеру зародышей новой фазы, которое сопровождается увеличением свободной энергии. Уменьшение свободной энергии происходит в процессе последующего спонтанного роста зародышей.

В свою очередь спинодальный распад характерен для систем, находящихся в лабильном, т.е. абсолютно неустойчивом состоянии, для которого выполняется условие $\partial^2 G / \partial N_i^2 < 0$ (область III на рис. 1.13б) [311-314]. Энергетический барьер нуклеации отсутствует, поэтому для начала коллективного и диффузионного роста фаз достаточно бесконечно малой флуктуации. Геометрическое место точек на фазовой диаграмме, которое разделяет области метастабильных и лабильных фаз, называется спинодалью (рис. 1.13).

Спинодальный распад развивается только при достаточно резком изменении термодинамического параметра Π (например, при закалке твердого сплава), когда система подвергается быстрому и сильному отклонению от равновесия [315]. В случае селективного растворения А,В-сплава таким параметром, вероятно, может служить электродный потенциал. Действительно, резкий сдвиг E в анодную сторону, в принципе, может привести к быстрому и существенному пересыщению поверхностного слоя ад-атомами металла В за счет ускоренного СР и переходу из области стабильности I в область абсолютной неустойчивости III (рис. 1.13).

Какая же фаза подвергается спинодальному распаду в таком случае? Согласно [291] формирование нанопористого электроположительного металла (например, золота при СР Ag,Au-сплавов) является результатом самопроизвольного необратимого разделения монослойного двумерного регулярного "раствора", состоящего из адсорбированных атомов металла В и электролита, непосредственно контактирующего с поверхностным слоем сплава [291]. Термодинамическое моделирование такого двумерного раствора на примере системы Ag-Au позволило

оценить растворимость золота в электролите на уровне 10^{-5} ат.%. Авторы [291] интерпретируют эту величину как равновесную концентрацию ад-атомов В на поверхности сплава в отсутствие СР, отвечающую состоянию динамического равновесия ад-атомов между положениями "край ступени" и "терраса", отличающимися энергией связи атома с подложкой.

В условиях СР концентрация ад-атомов золота в поверхностном слое существенно превышает равновесное значение, причем, по мнению авторов [291], свободная энергия участков поверхности с высокой степенью пересыщения по ад-атомам лежит ниже спинодали, т.е. они находятся не в метастабильном, а в лабильном состоянии. Согласно термодинамике спиноподобного распада [315], бесконечно малые локальные флуктуации состава вблизи таких участков приводят к резкому снижению свободной энергии системы. При этом становится термодинамически возможным массоперенос против градиента концентрации – так называемая "восходящая диффузия" [303,311,312,315], способствующая агрегации ад-атомов, формированию островков собственной фазы V^0 , открытию нижележащих слоев сплава для контакта с электролитом и дальнейшему селективному травлению твердого раствора с образованием нанопористой структуры.

Особенностью спиноподобного распада является формирование неоднородного, модулированного, периодического распределения концентраций [311,312,314-316]. Концентрационное поле, формируемое в таком процессе, имеет характерный вид лабиринтных структур (рис. 1.14а). Показательно, что структура нанопористых металлов, полученных в результате длительного, глубокого селективного растворения гомогенных сплавов, зачастую имеет аналогичный вид (рис. 1.14б).

Согласно квази-атомистической модели развития поверхности по механизму спиноподобного распада при СР гомогенного сплава [291], из-за чрезвычайно низкой растворимости атомов золота в электролите лабильным является поверхностный слой Ag,Au-сплава любого состава при любых потенциалах, так как является сильно пересыщенным и далеким от равновесия. Однако это противоречит концепции критической поверхности и экспериментально наблюдаемому крити-

ческому потенциалу, лишь при превышении которого становится возможным фазовый переход $V_s^* \rightarrow V^0$.

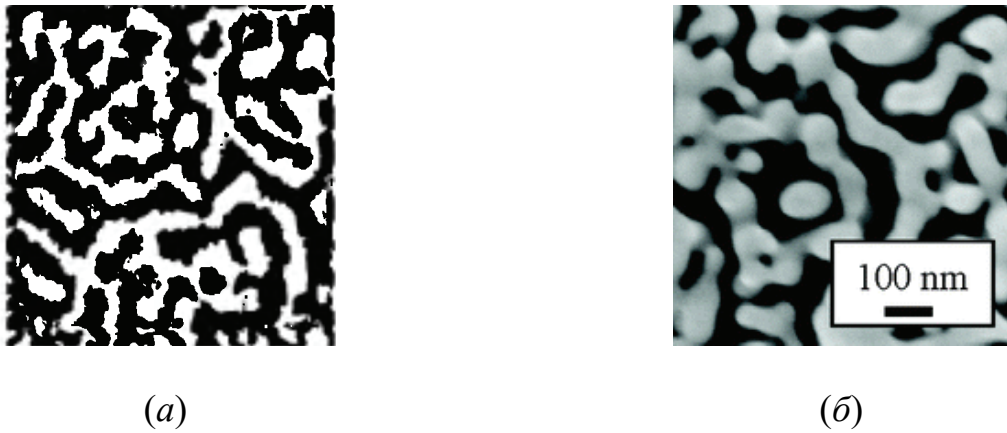


Рис. 1.14. (а) – Поле уровня концентраций при спиновальном распаде [316]; (б) – СЭМ-микрофотография образца нанопористого золота, полученного селективным растворением сплава $Ag_{30}Au$ в HNO_3 (конц.) в течение 24 ч [317]

Очевидно, что пересыщение поверхностного слоя по ад-атомам V происходит на самом деле не мгновенно. Для этого недостаточно существенного импульсного облагораживания электродного потенциала, ибо требуется еще и растворение определенного количества электроотрицательного компонента, протекающее с конечной скоростью. Согласно [315] с ростом скорости пересыщения фазы вероятность протекания ее необратимого распада увеличивается в ряду: гетерогенная нуклеация \rightarrow гомогенная нуклеация \rightarrow спиновальный распад. Переход от сугубо нуклеационного фазового перехода к спиновальному распаду при увеличении степени пересыщения неравновесной системы термодинамически описан в [318]. Кроме того, существует и переходный режим "спиновальной нуклеации" [319-321], когда оба механизма реализуются одновременно, и оценить вклад каждого из них – достаточно сложная задача.

Можно предположить, что на начальном этапе СР при небольшом превышении критического потенциала, когда пересыщение невелико, реализуется механизм нуклеации/роста. Вероятность такого механизма возрастает в случае тугоплавких сплавов, например, систем $Ag-Au$ и $Cu-Pd$ [322], компоненты которых

характеризуются достаточно низкой диффузионной подвижностью, вследствие чего энергетический барьер зародышеобразования будет значительным.

Если же потенциал сплава существенно превышает критическое значение, и (или) процесс СР является достаточно длительным, то концентрация ад-атомов – увеличивается, а энергетический барьер – снижается, причем настолько, что система переходит в область лабильного состояния. В таком случае формирование фазы электроположительного металла, скорее всего, идет по пути спинодального распада. Учитывая, что нанопористые металлы обычно получают травлением сплавов в агрессивной среде [35,41,317], когда селективная коррозия протекает при значительном отклонении от E_{cr} , причем в течение не менее нескольких часов, неудивительным является тот факт, что наблюдаемая микроскопическая картина отвечает лабиринтным структурам, присущим спинодальному распаду (рис. 1.14).

При этом конечная морфология сплавов, распавшихся по различным механизмам, может не отличаться [302]. Так, модулированная структура может возникнуть и в результате нуклеации/роста [323]. Следовательно, периодичность структуры не является надежным критерием спинодального распада. Кроме того, формирование лабиринтных, взаимосвязанных релаксационных структур также возможно по механизму зародышеобразования [324]. Таким образом, однозначный ответ на вопрос о механизме ФП по результатам визуального анализа формирующейся микроструктуры может быть получен далеко не всегда.

Имеется ряд дополнительных факторов, позволяющих с определенной долей уверенности считать нуклеационный механизм более вероятным, нежели спинодальный распад, по крайней мере, на начальном этапе СР и при относительно небольшом превышении критического потенциала.

Во-первых, необратимый переход из метастабильного, высокодефектного, энергонасыщенного B^* -состояния, обусловленного ионизацией металла А из поверхностного слоя сплава, в устойчивую B^0 -фазу, не требует предположения о формировании гипотетического пересыщенного регулярного двумерного "раствора" ад-атомов В в пленке электролите монослойной толщины, контактирующим в

растворяющимся А,В-сплавом. Согласно [325] фазовый переход $V_s^* \rightarrow V^0$ при электрохимически обратимом, диффузионно-контролируемом СР становится термодинамически возможным, если достигнута некоторая критическая степень внешнего воздействия и связанная с ней критическая степень удаления поверхностного слоя от равновесия. Показано, что при этом нарушается стационарность неравновесного состояния поверхностного слоя, которая при докритическом СР обеспечивается равенством производства энтропии S внутри системы и ее потока в окружающую среду $\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} > 0$. При $E < E_{cr}$ скорость ионизации компонента

А невелика, и появляющиеся вакансии преимущественно гибнут на стоках. По мере приближения к критическим значениям потенциала и пропущенного заряда растворение металла А ускоряется, и вакансии постепенно насыщают поверхностный слой. При $E > E_{cr}$ связанный с этим насыщением экспорт S во внешнюю среду становится столь значительным, что превысит ее производство внутри системы:

$$\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \left| \frac{d_i S}{dt} \right|. \quad (1.33)$$

Общее снижение энтропии в системе способно привести к ее упорядочиванию, например, посредством фазовой перегруппировки электроположительного компонента. За счет сопряжения процессов (1.31а) и (1.31б) свободная энергия атомов В повышается, и становится возможным образование зародышей, а затем и появление собственной фазы V^0 . С учетом взаимосвязи фазового состава и морфологического состояния поверхностного слоя неравенство (1.33) можно рассматривать как термодинамическое обоснование процесса развития поверхности сплава в условиях его электрохимически обратимого СР.

Во-вторых, немаловажной является и возможность реорганизации неравновесного поверхностного слоя, экспериментально подтверждаемая на системах Ag-Au, построенных на основе серебра. Действительно, после прекращения докритической анодной поляризации термодинамические активности компонентов, нахо-

дящихся на поверхности и в объеме сплава, постепенно выравниваются [105,326-329]. В рамках термодинамической модели ФП такую релаксацию можно объяснить нарушением стационарности неравновесного поверхностного слоя [325], вызванным дисбалансом между производством и потоком энтропии: "деградация" компонента А с образованием ионов, электронов и вакансий больше не компенсирует его поступление из глубины сплава к поверхности за счет взаимодиффузии. Спинодальный распад не соотносится с явлением реорганизации, так как предполагает переход системы не в метастабильное, способное к релаксации в исходное или близкое таковому состояние, а только в абсолютно неустойчивое состояние, причем при любых, даже при докритических потенциалах [291]. В то же время "рассасывание" флуктуаций в метастабильном состоянии является термодинамически обусловленным [316].

В-третьих, диффузионный массоперенос в твердой фазе сплава, подтверждаемый многочисленными экспериментами, полностью отвергается в модели спинодального распада [290,291], представляющей, по сути, модель послойного травливания металла А с образованием абсолютно неустойчивого высококонцентрированного адсорбционного слоя атомов В. Учитывая, что в таком случае объемная твердофазная диффузия не может быть скоростью-определяющей стадией СР в принципе, объяснить характерную форму коттрелевых анодных хронограмм процесса не представляется возможным. Кроме того, авторы [290,291] в качестве лимитирующей стадии рассматривают лишь перенос заряда. Однако в таком случае согласно [325] при селективном растворении А,В-сплава с высокой электрохимической поляризацией баланс между производством и потоком энтропии поддерживается не за счет процессов переноса в диффузионной зоне, которая теперь вообще не возникает, а из-за существования анодного перенапряжения электродной реакции. Вследствие необратимости процесса растворения небольшое изменение концентрации неравновесных вакансий вызывает резкое изменение скорости ионизации, и сплав растворяется равномерно, а процесс СР в принципе не должен сопровождаться фазовыми превращениями в поверхностном слое.

1.4.2. Кинетика эволюции поверхностной шероховатости

Селективность любого гетерогенного процесса массообмена твердой фазы со средой приводит к изменению шероховатости поверхности фазы. Известно, что кратковременное травление кристалла не приводит к утрате макроскопического профиля поверхности, в то время как продолжительное травление способствует возникновению новой макроморфологии, отличной от исходной [12].

Характер морфологических изменений поверхности твердого электрода при электрохимическом воздействии зависит, прежде всего, от вида поляризации. В случае катодного выделения металлов обычно происходит увеличение шероховатости во времени [330-332]. Структура поверхности электроосажденного металла может меняться в процессе осаждения от ступенчатой к сильноразупорядоченной [333]. При анодном растворении металла обычно происходит снижение шероховатости поверхности, но лишь если первоначально она была достаточно большой. При этом как катодные, так и анодные процессы часто приводят к формированию периодической или фрактальной структуры на поверхности металлов [330,332], сплавов [334,335] и интерметаллидов [336]. В работе [337] показана взаимосвязь между кинетическими параметрами коррозионного процесса и эволюцией межфазной шероховатости корродирующей поверхности. Развитый подход дает возможность предсказать характер взаимовлияния между кинетикой коррозии и морфологическими особенностями границы раздела металл/раствор.

Изменение микрорельефа электрода определяется характером распределения скорости (силы тока) растворения или осаждения по его поверхности. Различают три случая такого распределения [213]: 1) первичное распределение тока, соответствующее распределению электрического поля между шероховатым исследуемым электродом и идеально гладким противэлектродом; 2) вторичное распределение тока, соответствующее распределению электрического поля с учетом поляризации электрода; 3) третичное распределение тока, отвечающее контролю процесса массопереносом в приэлектродном слое. В обзоре [213] теоретически показано, что при всех видах распределения тока сильношероховатые поверхности сглаживаются или растут быстрее слабошероховатых. Качественно это

объясняется тем, что чем больше кривизна поверхности, тем сильнее напряженность электрического поля на выступах.

Аналогичное объяснение механизма роста шероховатости электрода при закритическом СР гомогенного сплава дается в объемно-диффузионной модели развития поверхности [19]. Если массоперенос электроотрицательного компонента в поверхностном слое твердого сплава лимитирует скорость селективного растворения, то электродная поверхность, будучи изначально геометрически неоднородной, морфологически дестабилизируется из-за различия в скорости ионизации металла А с выступов и впадин. Такой подход не объясняет возникновение критического потенциала, так как не учитывает вакансионный механизм ускоренной взаимодиффузии компонентов в высокодефектном неравновесном поверхностном слое А,В-сплава, а также не принимает во внимание поверхностно-диффузионный массоперенос адсорбированных атомов. Согласно данным по СР серебра из пленочных сплавов тернарной системы Ag-Au-Pd различной кривизны [338], скорость растворения серебра с выступов действительно выше, чем из впадин, однако это вызвано, главным образом, различием в механическом напряжении участков пленки, характеризующихся положительной и отрицательной кривизной.

Развитие поверхности и формирование пористой структуры можно, видимо, описать с позиций пустотной нуклеации, приводящей к коалесценции вакансий с образованием трещин, туннелей и иных протяженных дефектов. Подобный механизм реализуется, вероятно, при вакуумном испарении бинарных сплавов [5,6], в том числе при лазерном воздействии [7,8], когда из-за различий в подвижности атомов компонентов при твердофазной взаимной диффузии возникают эффекты Киркендалла и Френкеля, приводящие соответственно к смещению межфазной границы и возникновению пористости в поверхностном слое сплава [121]. Вероятно, наиболее корректным является учет как повышенной вакансионной дефектности, термодинамически обуславливающей ФП, так и образование ад-атомов электроположительного компонента. При постановке задачи по поиску закономерностей изменения морфологических параметров во времени необходимо при-

нимать во внимание, что характер эволюционных изменений шероховатости электрода определяется кинетикой СР.

В предположении о реализации процесса ФП по пути спинодального распада в [290,291] развитие поверхности при СР рассматривается как результат одновременного протекания ионизации атомов компонента А, накопления и поверхностной диффузии ад-атомов компонента В. Такой подход представляется вполне оправданным и для механизма нуклеации/роста, однако он не предполагает формирование диффузионной зоны в фазе сплава. Как следствие, поток вещества, связанный с селективным растворением электроотрицательного металла, описывается в [290,291] исключительно уравнением электрохимической кинетики Батлера-Фольмера; возможность реализации иных диффузионно-кинетических режимов не рассматривается. Компьютерное моделирование процесса развития поверхности в результате спинодального распада монослоя бинарного сплава с применением методов конечных элементов [301] и Монте-Карло [291] также не принимает во внимание объемно-диффузионный характер кинетических ограничений СР. Очевидно, это не позволяет корректно объяснить характерное транзитное поведение А,В-сплава в потенциостатических условиях анодной поляризации.

Кроме того, согласно [291,301] поверхность сплава морфологически развивается в ходе формирования островков электроположительного компонента, причем этот процесс подчиняется уравнению "восходящей диффузии" Кана-Хилларда [311,312], которое справедливо в рамках концепции спинодального распада, но неприменимо для нуклеационного механизма фазового превращения. Иными словами, данный подход к описанию развития шероховатости при закритическом СР предполагает мгновенное пересыщение поверхностного слоя по ад-атомам, но не учитывает подтверждаемое экспериментально [106-109] формирование вакансий и постепенное насыщение ими твердофазной диффузионной зоны.

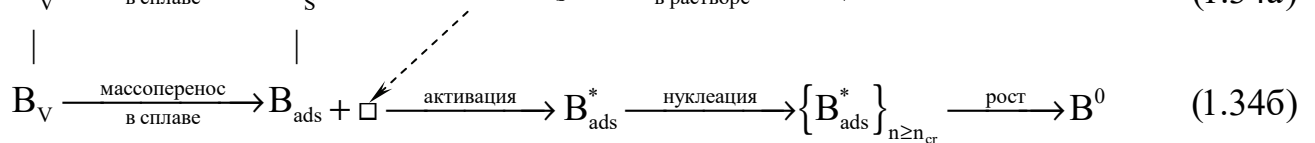
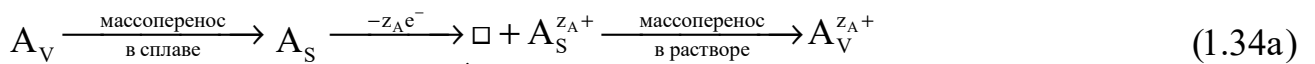
Представляется вероятным, что на поверхности растворяющегося сплава происходит накопление как дефектов, так и ад-атомов, а при превышении критического потенциала возможна реализация обоих механизмов ФП. Изменение характера фазообразования от нуклеационного на спинодальный определяется сте-

пенью пересыщения поверхностного слоя по ад-атомам. При этом вторая производная энергии Гиббса системы определяет значение эффективного коэффициента поверхностной диффузии [302,314], знак которого сменяется с положительного (при зародышеобразовании) на отрицательный (при спинодальном распаде). Соответственно направление поверхностно-диффузионного массопотока меняется с классического нисходящего (вдоль градиента концентрации) на восходящий (против градиента концентрации).

Очевидно, что при небольших пересыщениях поверхностного слоя по вакансиям \square и ад-атомам В, когда отклонение электродного потенциала и заряда от критических значений невелико, кинетика развития поверхности может быть описана с позиций гетерогенного зародышеобразования, осложненного диффузионным массопереносом в твердой фазе сплава. При этом следует использовать известные детерминированные модели нуклеации/роста новой фазы.

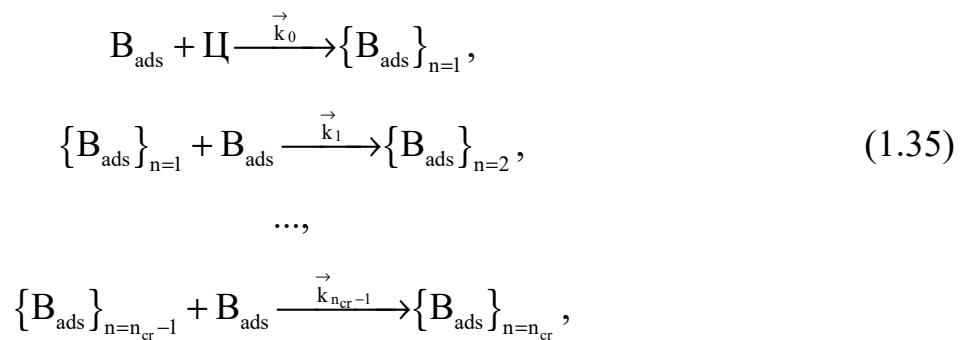
1.4.3. Нуклеационные модели анодного фазообразования

Принимая, что переход $V^* \rightarrow V^0$ начинается с флуктуационного возникновения критических зародышей новой фазы, критическим потенциалу и заряду можно сопоставить не только критическую концентрацию вакансий, но и критический размер r_{cr} растущего зародыша: при $N_{\square} < N_{\square,cr}$ и $r < r_{cr}$ центры новой фазы рассасываются, в том числе в ходе выравнивающей поверхностной диффузии и стока вакансий. Зародыши, преодолевшие критический размер, спонтанно и необратимо развиваются в собственную фазу электроположительного компонента. Одновременно происходит коалесценция дефектов, в итоге такой пустотной нуклеации формируются полости, поры, каналы и трещины. Схема процесса СР в наиболее общем виде может быть представлена следующим образом:



Нуклеационный подход к установлению природы контролирующей стадии фазового перехода $V^* \rightarrow V^0$ предполагает привлечение развитой теоретической базы электрохимического фазообразования [339-343].

Вероятность процесса гетерогенного зародышеобразования не одинакова в произвольных точках энергетически неоднородной и насыщенной дефектами поверхности поликристаллического сплава. Нуклеация происходит лишь на определенных активных местах – потенциальных центрах [344]. В применении к ФП процесс роста зародыша компонента В формально описывается последовательностью квазихимических реакций:



где Ц - потенциальный центр зародышеобразования; V_{ads} - ад-атом электроположительного металла, являющийся основной элементарной частицей зародышей $\{V_{\text{ads}}\}_n$, включающих 1, 2, ..., n_{cr} атомов и возникающих один из другого; $\vec{k}_0, \vec{k}_1, \dots, \vec{k}_{n_{\text{cr}}-1}$ – константы скорости соответствующих стадий нуклеации. Если все потенциальные центры зародышеобразования активируются одновременно, это отвечает мгновенной нуклеации. При непрерывной нуклеации активация центров происходит не одномоментно, ибо их число непрерывно растет во времени.

С учетом специфики фазовой перегруппировки, протекающей параллельно с СР сплава, логично рассмотреть кинетический и диффузионный режимы роста двумерного (2D) и трехмерного (3D) зародыша новой фазы. В первом случае процесс контролируется встраиванием ад-атома в растущий зародыш, тогда как во втором контроль принадлежит поверхностной диффузии ад-атома. В работе [345] на основании данных [339-342, 344, 346-353] были детально рассмотрены и систематизированы различные диффузионно-кинетические ситуации для 2D- и 3D-

режимов нуклеации. В табл. 1.1 приведены соответствующие уравнения кривых изменения плотности потока нуклеации/роста j_B^{nucl} во времени для различных режимов зародышеобразования в приближении $\vec{k}_0 = \vec{k}_1 = \dots = \vec{k}_{n_{\text{cr}}-1} = \vec{k}$. Предполагается, что побочные электродные процессы, а также адсорбция компонентов раствора отсутствуют.

Таблица 1.1

Транзиенты потока нуклеации (Dim – геометрия растущего зародыша)

Dim	Режим роста зародыша	Активация центров нуклеации	Координаты линейаризации транзиента потока
2D	Кинетический	Мгновенная	$\ln(j_B^{\text{nucl}}/t_{\text{nucl}}) \sim k_{2D}^{\text{kin}} \cdot t_{\text{nucl}}^2$
		Непрерывная	$\ln(j_B^{\text{nucl}}/t_{\text{nucl}}^2) \sim k_{2D}^{\text{kin}} \cdot t_{\text{nucl}}^3$
	Диффузионный	Мгновенная	$\ln(j_B^{\text{nucl}}) \sim k_{2D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}$
		Непрерывная	$\ln(j_B^{\text{nucl}}/t_{\text{nucl}}) \sim k_{2D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}^2$
3D	Кинетический	Мгновенная	$j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{kin}} \cdot t_{\text{nucl}}^2$
		Непрерывная	$j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{kin}} \cdot t_{\text{nucl}}^3$
	Диффузионный	Мгновенная	$j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}^{\frac{1}{2}}$
		Непрерывная	$j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}^{\frac{3}{2}}$

Транзиенты приведены для случаев мгновенного и непрерывного зародышеобразования, при этом время нуклеации $t_{\text{nucl}} = t - t_{\text{cr}}$ отсчитывается от момента достижения критического состояния t_{cr} (рис. 1.11). Параметры k_{2D}^{kin} , k_{2D}^{diff} , k_{3D}^{kin} и k_{3D}^{diff} представляют собой эффективные константы скоростей соответствующих процессов. Они зависят от пересыщения поверхностного слоя по адсорбированным атомам, их коэффициента диффузии и анодного потенциала [343]. В принципе, представленные уравнения позволяют описать также зарождение и рост "пус-

тотных" зародышей при формировании полостей за счет эффекта Киркендалла при СР в вакууме и газовой среде.

В случае 3D-нуклеации приведенные в табл. 1.1 координаты линейаризации потоковых транзиентов применимы только для описания начального этапа фазовых превращений в условиях селективного растворения А,В-сплава. Иными словами, они справедливы при малых временах t_{nucl} для процессов зарождения и роста изолированных зародышей. Полная кинетическая $j_{\text{B}}^{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}$ -кривая, описывающая весь период формирования новой фазы, не может быть линейаризована, так как подчиняется выражениям, включающим интегральную функцию Доусона [343]. Несмотря на это, широкие возможности современной компьютерной техники и соответствующего программного обеспечения позволяют провести сопоставление опытных $j_{\text{B}}^{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}$ -хронограмм как с упрощенными линейаризованными, так и точными теоретическими уравнениями и сделать вывод о характере контролирующей стадии фазообразования.

Однако такая процедура возможна лишь после нахождения парциального потока нуклеации $j_{\text{B}}^{\text{nucl}}$. В то же время его экспериментальное определение, как и изучение кинетики фазообразования при СР в целом, осложняется одновременным протеканием наряду с фазовым превращением компонента В (1.34б) процесса ионизации металла А (1.34а).

При этом корректное установление природы лимитирующей стадии процесса нуклеации/роста, кинетических параметров этой стадии, характера активации потенциальных центров зародышеобразования, а также геометрии зародыша возможно лишь с учетом развития поверхности электрода.

1.5. Анодно-модифицированные сплавы и нанопористые металлы в материаловедении и катализе

Физикохимия новых наноструктурированных материалов на основе твердых растворов металлов и интерметаллидов, а также гетерогенно-каталитических процессов на их поверхности является одной из наиболее перспективных облас-

тей современной физической химии. Требования к каталитической активности электродных материалов постоянно возрастают, в том числе в связи с дефицитом и дороговизной ряда классических катализаторов. При этом следует признать, что немодифицированные компактные металлические электроды к настоящему времени практически исчерпали свои электрокаталитические возможности.

Традиционный экстенсивный подход к увеличению количества вещества, вступающего в гетерогенную электрохимическую реакцию, использует, главным образом, рост общей реакционной поверхности в результате морфологической модификации массивных электродов с образованием пористых, дисперсных и металл-полимерных композитных электродов. Кроме того, особое внимание уделяется интенсификации самого электрокаталитического процесса за счет структурно-энергетической активизации поверхности металлического электрода, например, при переходе к электроосажденным наноструктурированным материалам.

Селективное растворение гомогенных сплавов, построенных на основе твердых растворов или интерметаллидов – перспективный нанотехнологичный способ увеличения каталитической активности электродного материала, эффективно сочетающий в себе экстенсивный и интенсивный подходы.

Если электродный материал получен анодной модификацией гомогенного сплава при докритических потенциалах, то основную роль в изменении скорости исследуемого процесса играют такие факторы, как повышенная дефектность неравновесного поверхностного слоя и его обогащение электроположительным компонентом, так как площадь морфологически стабильной поверхности сплава практически не меняется. Экспериментально подтверждено [354,355], что возникающие при СР необратимые и устойчивые к релаксации химические и микроструктурные изменения в поверхностном слое сплава, могут найти отражение в кинетике хемосорбционных, электрохимических и гетерогенных химических превращений, протекающих на сплаве процессов.

При этом роль структурно-вакансионной разупорядоченности сплава в кинетике электродных процессов в целом нельзя считать однозначной. Так, изменение доли вакансий в неравновесном поверхностном слое анодно-

модифицированных сплавов системы Cu-Au не оказывает влияния на скорость электроокисления изопропилового спирта по сравнению с исходными сплавами того же состава [354]. Предварительная анодная модификация Ag,Au-сплавов, также приводящая к образованию поверхностного слоя с повышенной концентрацией вакансий, не вызывает изменения кинетической схемы и скорости электроокисления муравьиного альдегида на Au в щелочной среде [356]. По мнению авторов, стадии хемосорбции и ионизации не являются чувствительными к вариациям атомной доли моновакансий в структуре твердого Ag,Au-сплава.

В то же время процессы электроокисления щавелевой кислоты и катодного восстановления водорода являются вакансионно-чувствительными. Действительно, рост $N_{\square}(0)$ способствует адсорбции моноаниона щавелевой кислоты на Pd-содержащих сплавах, а также облегчению электрохимической стадии, в целом приводя к ускорению процесса электроокисления $H_2C_2O_4$ на анодно-модифицированном сплаве в сравнении с палладием [355,357]. Между термодинамической активностью Pd в поверхностном слое Ag,Pd-сплавов и их электрокаталитической активностью в отношении реакции электроокисления щавелевой кислоты установлена корреляция. Она проявляется в симбатном изменении обеих характеристик при повышении уровня вакансионной дефектности поверхностного слоя и объемной доли Ag в сплаве. Аналогичная корреляция выявлена также между вариациями электрокаталитической активности Ag,Au-сплавов в реакции электроокисления $H_2C_2O_4$ и термодинамической активности золота в неравновесном поверхностном слое таких сплавов [354,357].

Формирование такого слоя в случае Ag,Pd- или Ag,Au-сплава в ходе докристического селективного растворения серебра, как и его реорганизация после прекращения анодной поляризации закономерным образом сказываются в кинетике реакции выделения водорода [354]. На скорость катодной реакции влияют как обогащение поверхности сплава более электрокаталитически активным компонентом (Au или Pd), так и постепенное уменьшение его поверхностной доли в ходе релаксационных процессов в неравновесной вакансионной подсистеме поверхностного слоя сплава.

При переходе к высокоразвитым сплавам, анодная модификация которых проведена при закритических условиях поляризации, эффект увеличения количества вещества, вступающего в реакцию в единицу времени на поверхности сплава, проявляется в значительно большей степени. Прежде всего, это связано с тем, что в данном случае существенно увеличивается площадь электрода за счет развития его поверхности. Кроме того, переход системы в пористое, дисперсное состояние может, в принципе, привести к повышению каталитической активности синтезируемого высокоразвитого материала.

Известно, что классическая электрохимическая технология получения скелетного катализатора – микрокристаллического пористого никеля Ренея [44] основана на выщелачивании Al, Co, Fe или Zn из металлургически сформированных Ni,Al-; Ni,Co-; Ni,Fe- или Ni,Zn-интерметаллидов. Химическое вытравливание активного компонента сплава на основе электроотрицательного компонента в агрессивной среде – концентрированной азотной кислоте или щелочи – преимущественно используется для получения дисперсных порошков. Начиная с определенного состава (к примеру, для Ag,Au-сплавов он составляет $N_{Au}^v \approx 16\%$ [358]), но при условии $N_B^v < N_B^{Tamm}$ механического разрушения сплава не происходит, и в ходе избирательной коррозии формируются не порошки, а монолитные "губчатые" металлы: свинец [359], золото [35,41,307,360-364], палладий [361], серебро [361,365,366], платина [361], медь [359,361,367-374]. Последовательным осаждением сплава на подложку и селективным травлением электроотрицательного компонента получают высокоразвитые пленки золота [317,375-377], палладия [378], меди [375,379], серебра [375], вольфрама [380].

Существенным недостатком метода селективной коррозии, наряду с использованием экологически опасных, агрессивных электролитов, является неконтролируемый размер пор синтезируемого материала. Анодное селективное растворение активного компонента из гомогенного сплава, напротив, характеризуется целым рядом настраиваемых параметров. К ним относятся состав сплава, анодный потенциал, анионный состав, pH и температура электролита, условия анодной поляризации [20,21,23,358,381]. Вариация этих параметров позволяет регули-

ровать морфологические свойства, структуру и химический состав поверхностного слоя сплава [382-388]. Кроме того, метод СР позволяет получать высокоразвитые нанопористые металлы [42-45,94,388-393], не требующие дополнительной стабилизации в матрице, что выгодно отличает их от наночастиц [291,381,394,395]. При этом средний размер пор анодно-модифицированного сплава может быть заметно меньше радиуса наночастиц, синтезируемых осаждением металла из раствора [43,396]. Более того, за счет СР суммарная площадь сплавных наночастиц может быть дополнительно увеличена [397-406].

Поры укрупняются при повышении температуры [373], а также при изменении электродного потенциала и состава электролита. Определяющая роль в укрупнении пор принадлежит поверхностной диффузии. Действительно, скорость процесса пропорциональна коэффициенту поверхностной диффузии электроположительного компонента, преимущественно формирующего пористый каркас. Показано [309], что введение галогенид-ионов в раствор электролита увеличивает поверхностно-диффузионную подвижность ад-атомов золота при закритическом селективном растворении Ag,Au-сплавов, построенных на основе серебра, что способствует многократному росту радиуса пор. Напротив, введение в сплав-прекурсор добавок металлов с очень низкой диффузионной подвижностью, например, платины [407], существенно предотвращает укрупнение пор и стабилизирует нанопористую морфологию.

Продукт СР может содержать достаточно высокое остаточное количество активного металла [408,409], причем если оно превышает таммановский предел устойчивости $N_A^{Tamm} = 1 - N_B^{Tamm}$, то становится возможным вторичное селективное растворение с формированием иерархичной, мультимодальной высокоразвитой структуры [408,410,411].

Нанопористые металлы, полученные методом закритического селективного растворения – объект интенсивных исследований в области физико-химического материаловедения. Изучаются различные физические [412], механические [413-418], магнитные [419] и оптические [385] свойства, предлагаются оригинальные методы по определению истинной площади поверхности таких материалов

[420,421] и подходы к математическому описанию их трехмерной структуры [422]. Необходимость наиболее полной характеристики высокоразвитых и нанопористых анодно-модифицированных сплавов диктуется широким спектром перспективных областей применения, включая катализ, электрохимические источники энергии, микромеханические устройства.

Эффект развития поверхности в ходе СР предлагается использовать для получения композитных электродов и коллекторов для суперконденсаторов [423,424]. Найдено, что нанопористые металлы, анодно синтезированные из гомогенных сплавов, обладают заметной каталитической активностью в отношении ряда практически значимых реакций. Так, получены данные о заметной эффективности нанопористой платины – в реакции электровосстановления кислорода [425,426]; нанопористого палладия – в реакциях электроокисления глюкозы [427], муравьиной кислоты [428] и пероксида водорода [429], электровосстановления кислорода [430], а также абсорбции водорода [378,431] и разложении четыреххлористого углерода и хлорбензола [432]. Нанопористое золото эффективно работает в реакциях с участием метанола [433-435], СО [435,436] и целого ряда иных неорганических и органических соединений, что позволяет разрабатывать разнообразные био- и электрохимические сенсоры [437-446] на основе высокоразвитого Au.

Отмечается, что наблюдаемый "каталитический" эффект связан, главным образом, с ростом площади реакционной поверхности. Очевидно, однако, что этот рост приводит не к повышению скорости процесса, которая должна быть нормирована на площадь растущей поверхности, а к увеличению количества вещества, вступающего в гетерогенную реакцию. При этом такая нормировка возможна лишь для процессов, протекающих под кинетическим контролем. Если же процесс является диффузионно-контролируемым, то для расчета необходимо использовать площадь среза диффузионного фронта (рис. 1.6), а при смешанно-кинетическом контроле ситуация дополнительно усложняется. В любом случае для выявления сугубо каталитического эффекта, связанного, например, с изменением электронного состояния атомов сплава-субстрата, на поверхности которого

протекает электрохимический процесс, необходимо отдельно оценить эффект увеличения фактора шероховатости.

Технологическая реализация метода анодного синтеза высокоразвитых сплавов, обогащенных электроположительным компонентом, как и нанопористых металлов, до сих пор встречает серьезные трудности. Дело в том, что возможности регулирования морфологического состояния и химического состава электродного материала, как и контроля над формированием его каталитической активности в ходе СР, весьма ограничены. Прежде всего, это связано с тем, что кинетика анодного процесса на гомогенных интерметаллических системах, полученных сплавлением компонентов, изучена далеко не в полной мере.

1.6. Заключение к главе 1

1. При докритических потенциалах селективное растворение бинарных металлических сплавов характеризуется морфологической стабильностью неравновесного поверхностного слоя, диффузионный массоперенос в котором осуществляется по вакансионному механизму. Для установления объемно-диффузионной кинетики процесса широко используются нестационарные электрохимические методы. Однако прецизионное определение диффузионных параметров по экспериментальным транзидентам скорости СР существенно осложнено из-за наличия эффектов равновесной поверхностной сегрегации, исходной шероховатости поверхности электрода, смещения межфазной границы, неравновесности вакансионной подсистемы, а также ионного транспорта. Концентрация вакансий существенно превышает равновесное значение и снижается в ходе релаксационных процессов на стоках, что приводит к уменьшению коэффициента взаимодиффузии компонентов сплава во времени и может вызвать искривление критериального коттрелевого транзидента. Причиной искривления может быть и эффект шероховатости твердого сплавного электрода, который приводит к зависимости площади диффузионного фронта от времени. Для выявления относительного вклада различных эффектов СР в диффузионную кинетику и форму опытных хронограмм

представляется необходимым решение наиболее общей нестационарной задачи докритического СР.

2. При достижении критического анодного потенциала E_{cr} и пропускании через электрод критического заряда q_A^{cr} неравновесный поверхностный слой переходит в пограничное, критическое состояние, отвечающее началу фазовых и морфологических превращений. Такое состояние обусловлено термодинамическим сопряжением процессов с участием компонентов сплава по вакансиям, концентрация которых при пропускании заряда $Q_A = q_A^{cr}$ отвечает критическому уровню дефектности поверхностного слоя. Критический потенциал E_{cr} имеет кинетическую природу и отвечает балансу потоков растворяющегося и электрохимически стабильного компонентов на межфазной границе. Первый приводит к росту кривизны поверхности электрода и способствует ее развитию, в то время как второй "залечивает" и морфологически стабилизирует поверхность сплава. Кинетическая модель возникновения критического потенциала принимает во внимание поверхностно-диффузионную природу потока электроположительного компонента, однако не учитывает объемно-диффузионный характер кинетических ограничений процесса растворения активного металла, а потому требует существенной модификации.

3. Фазовые превращения в поверхностном слое сплава при закритических условиях анодной поляризации термодинамически обусловлены пересыщением по вакансиям и ад-атомам электроположительного компонента. Механизм процесса ФП определяется степенью пересыщения неравновесного поверхностного слоя. При небольшом превышении E_{cr} и q_A^{cr} процесс, скорее всего, протекает по механизму нуклеации/роста фазы электроположительного компонента, в то время как в глубоких закритических режимах может наблюдаться спинодальный распад поверхностного слоя. Установление кинетических закономерностей и параметров зародышеобразования необходимо для оптимизации синтеза высокоразвитых электродных материалов, однако весьма затруднено из-за проблем определения

парциальной скорости нуклеации/роста и учета увеличения шероховатости при закритическом СР.

4. Электродный материал, синтезируемый методом селективного растворения бинарного металлического сплава, может обладать повышенной каталитической активностью в отношении ряда практически значимых химических и электрохимических реакций. Если синтез проводится в докритических условиях поляризации, то основным фактором увеличения каталитической активности является повышение вакансионной дефектности неравновесного поверхностного слоя сплава и его обогащение электроположительным металлом. Если же электродный материал формируется при закритических потенциалах и зарядах, то увеличение количества вещества, вступающего в реакцию, может быть вызвано как ростом термодинамической активности электрохимически стабильного компонента, так и морфологическим развитием поверхности электрода.

ГЛАВА 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В главе приводится характеристика изучаемых электродных систем: исходные металлы и режимы формирования гомогенных сплавных материалов, диаграммы состояния исследуемых твердых растворов, составы электролитов и режимы электролиза. Дано описание транзитных электрохимических методов, применяемых для установления кинетических закономерностей диффузионной и нуклеационной стадий анодного селективного растворения сплавов. Описаны методы, используемые для характеристики шероховатости поверхностного слоя твердого сплава. Приводятся оригинальные алгоритмы аналитического и численного способов решения нестационарных диффузионно-кинетических задач, учитывающих основные эффекты процесса.

2.1. Изучаемые системы и их характеристика

2.1.1. Металлы и сплавы

Экспериментальные исследования выполнены на поликристаллических металлах – серебре, меди, цинке, золоте, палладии, а также сплавных двухкомпонентных системах Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd и Zn-Ag. В качестве легирующих Ag, Au-сплав компонентов применяли Ti, Ni, Si. Согласно диаграммам состояния [447], золото- и палладий-содержащие сплавы независимо от их состава представляют собой гомогенные системы – твердые растворы или интерметаллиды (рис. 2.1а-в). Цинк с серебром образуют ограниченные области твердых растворов (рис. 2.1г). В работе применялась гомогенная α -фаза Zn-Ag, построенная на основе электроположительного компонента (серебра).

Образцы гомогенных сплавов получали, сплавляя металлические компоненты в вакуумированных кварцевых ампулах в индукционной вольфрамовой печи или электропечи сопротивления, периодически перемешивая содержимое ампул. Режим плавления, гомогенизирующего отжига и охлаждения зависел от химического состава сплава (табл. 2.1).

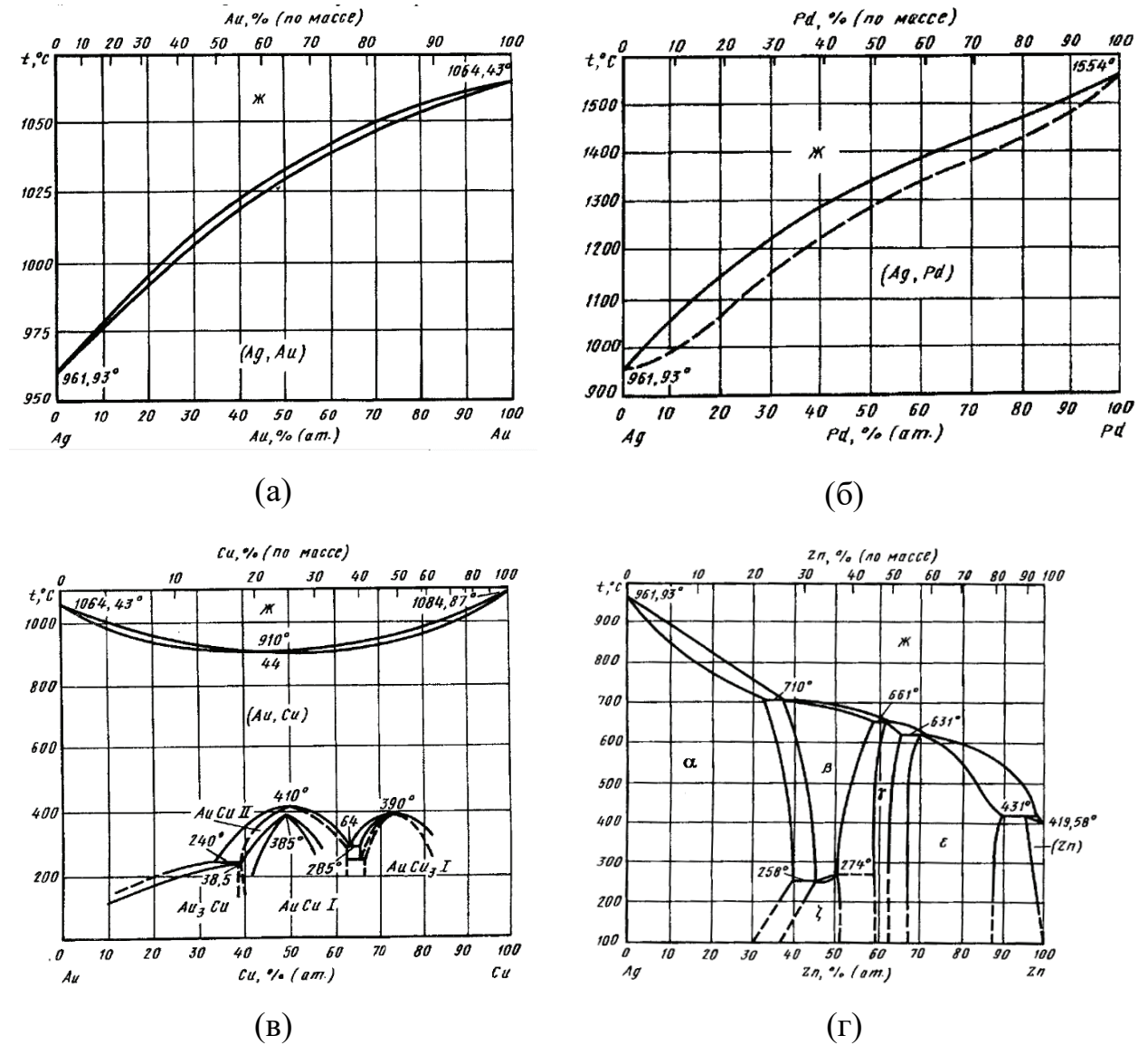


Рис. 2.1. Диаграммы состояния сплавных систем Ag-Au (а); Ag-Pd (б); Cu-Au (в) и Zn-Ag (г) [447]

В соответствии с фазовыми диаграммами соответствующих систем, температуре отжига и режимам охлаждения все металлургически синтезированные сплавы представляли собой твердые растворы, степень упорядоченности которых не контролировалась. Для контроля объемного химического состава сплавов использовали рентгеновский флуоресцентный спектрометр СПАРК. Поверхностный состав контролировали при помощи системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250.

Составы и режимы изготовления исследуемых гомогенных сплавов

Система	Ag-Au	Cu-Au	Ag-Pd	Zn-Ag
Компоненты	Ср(999.9); Зл(999.9)	Мд(999.9); Зл(999.9)	Ср(999.9); Пд(999.9)	Цн(999.9); Ср(999.9)
Атомная доля N_A^v , %	65÷95	50÷96	92÷96	5÷25
Температура плавления, К	1423	1500	1423	1113
Время плавления, ч	2÷3 65 ¹	2÷3	0.5÷1	2÷3
Температура отжига, К	1213	1198	1213	1090
Время отжига, ч	2 6 ¹	72	6	2
Охлаждение	Охлаждение с печью	Закалка в воду	Охлаждение с печью	Закалка в воду

¹⁾ Для систем, легированных 0.5% Ni, Ti или Si.

Выбор изучаемых в работе сплавных металлических систем определяется рядом факторов. Прежде всего, это существенное различие стандартных электродных потенциалов компонентов, обеспечивающее возможность реализации истинно селективного растворения электроотрицательного металла при анодной поляризации. Использование твердых растворов снимает вероятные ограничения, обусловленные гетерогенностью сплавной системы, что заметно упрощает интерпретацию результатов измерений.

Для изготовления массивных плоских электродов исходные образцы металлов или сплавов механически разрезали и подвергали шлифованию. Затем армировали их в оправку из эпоксидной смолы, которую полимеризовали при 293 К. Размер электродов заведомо превышал толщину твердо- и жидкофазных диффузионных зон, формирующихся в ходе анодного растворения. Геометрическая площадь электродов составляла $0.3 \div 1 \text{ см}^2$.

- В ходе предварительной подготовки рабочую электродную поверхность
- механически зачищали на шлифовальной корундовой бумаге типа 64С (максимальный размер зерна абразива – менее 10 мкм, ГОСТ 36 47-80);
 - промывали дважды дистиллированной водой – бидистиллятом (для промывания Zn-содержащих электродов использовали химически чистый изопропанол, чтобы предотвратить коррозионное растворение цинка при контакте сплава с водой);
 - полировали технической замшей с водной суспензией MgO до "зеркального" состояния (в случае Zn-содержащих сплавов суспензию готовили на изопропанол);
 - многократно промывали дважды дистиллированной водой или изопропанолом;
 - обезжировали этанолом и дополнительно промывали бидистиллятом (Zn-содержащие сплавы водой не промывали).

Электроды из золота и палладия механически не зачищали.

2.1.2. Электролиты

Составы водных рабочих растворов (табл. 2.2) подбирали таким образом, чтобы истинно селективное растворение серебра, меди и цинка из исследуемых сплавов не осложнялось процессами оксидо- и солеобразования. Растворы электролитов готовили из фиксаналов кислот и "ос. ч.", "х. ч." или "ч. д. а." реактивов на бидистилляте; в течение не менее 2 ч деаэрировали химически чистым Ar непосредственно в электрохимической ячейке. Перемешивание раствора во время экспериментов, как правило, отсутствовало. Качественную оценку роли гидродинамического режима осуществляли, перемешивая раствор в ячейке с помощью магнитной мешалки.

Электрохимическое растворение серебро- и цинксоодержащих сплавов в кислых нитратных средах, как и медно-золотых сплавов – в сульфатных водных растворах при не слишком высоких анодных потенциалах протекает в активном состоянии с образованием простых ионов Ag^+ , Zn^{2+} и Cu^{2+} соответственно. В

хлоридной среде в ходе растворения меди из Cu,Au-сплавов образуются хлоридные комплексы $\text{CuCl}_j^{(j-1)-}$, а цинка из Zn,Ag-систем – простые ионы Zn^{2+} .

Таблица 2.2

Химический состав водных растворов электролитов

Сплавная система	Формула раствора
Ag-Au	0.1 M NaNO_3 (или KNO_3) + 0.001 M HNO_3 + x M AgNO_3 (x = 0÷0.01)
Ag-Pd	
Cu-Au	0.1 M KCl + 0.01 M HCl 0.05 M Na_2SO_4 + 0.0005 M H_2SO_4 + x M CuSO_4 (x = 0÷0.005)
Zn-Ag	0.1 M KNO_3 + 0.001 M HNO_3 1 M NaCl + 0.01 M HCl

Наличие ионов Ag^+ и Cu^{2+} в растворе в достаточном количестве, а также относительно высокий ток обмена стадий $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ и $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ позволяет считать их квазиравновесными не только в бестоковых условиях, но и при анодной поляризации. Кинетика растворения собственной фазы серебра в нитратных растворах при $t > 1$ с является жидкофазно-диффузионной [448], зарядение ДЭС к этому моменту можно считать завершенным. Кроме того, сплавы системы Ag-Au относятся к тем немногим, для которых надежно установлена равновесная изотерма твердофазной адсорбции компонентов на поверхности электрода, граничащей с водным раствором поверхностно-неактивных анионов F^- и ClO_4^- [60]; с определенным допущением к таковым можно отнести и NO_3^- -ион.

При изучении роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) в кинетике фазовых превращений золота в ходе CP Ag,Au-сплавов провели предварительные исследования эффекта добавок различных органических соединений в рабочий нитратный раствор (табл. 2.3). Оказалось, что только бензойная, капроновая и валериановая кислоты не подвергаются электроокислению в рабочем диапазоне анодных потенциалов, не влияют на бестоковый потенциал сплава $E(0)$, однако облагораживают критический потенциал развития поверхности E_{cr} . В то время как

спирты, нафтолы, амины и амиды либо подвергаются анодной деструкции, либо не растворяются в воде, а потому не использовались в экспериментах.

Таблица 2.3

Влияние органических ПАВ
на бестоковый и критический потенциалы Ag,Au-сплавов

Добавка		Эффект
спирты	бутанол	E(0) и E _{cr} не изменяются
	пентанол	
	гексанол	
нафтолы	1-нафтол	E(0) не изменяется, вероятна анодная деструкция при E < E _{cr}
	2-нафтол	
амины и амиды	амид м-фторбензойной кислоты	
	α-нафтиламин	
	диметиламин	
	трибутиламин	не растворяется в воде
карбоновые кислоты	каприновая кислота	
	валериановая кислота	E(0) не изменяется, E _{cr} увеличивается
	капроновая кислота	
	бензойная кислота	

2.1.3. Электрохимическая ячейка

В исследованиях применяли стандартную стеклянную трехэлектродную ячейку типа ЯСЭ-2. Пространства вспомогательного и рабочего электродов не разделяли, чтобы увеличить быстродействие нестационарных электрохимических измерений. В центральную часть ячейки объемом ~50 см³ помещали стационар-

ный рабочий электрод, гладкий платиновый вспомогательный электрод, капилляр Луггина от электрода сравнения и газоподводную трубку. Для резкого погружения коррозионно нестойкого Zn,Ag-электрода в водный раствор использовали скользящий шлиф.

Электрод сравнения (хлоридсеребряный, заполненный насыщенным водным раствором KCl, или медносульфатный с насыщенным раствором CuSO₄) находился в отдельном сосуде. Для его соединения с ячейкой обычно использовали электролитический ключ с капилляром Луггина. Если рабочий раствор содержал нитрат серебра, то ячейку и электрод сравнения соединяли солевым мостом, заполненным раствором нитрата аммония. Солевой мост применяли также для минимизации вклада диффузионных потенциалов. В некоторых импульсных экспериментах с Ag,Au-сплавами для увеличения быстродействия и снижения омической поляризации в качестве электрода сравнения использовали Ag-проволоку, помещенную непосредственно в рабочий раствор, содержащий ионы Ag⁺.

Значения электродных потенциалов в диссертации приведены по шкале стандартного водородного электрода. Если не указано иное, то плотность тока рассчитана на единицу истинной исходной площади поверхности электрода $S_0 = f_{r,0} \cdot S_g$. Во время экспериментальных измерений температура в ячейке поддерживалась постоянной (293 К) при помощи термостата 1ТЖ-0-03.

2.2. Электрохимические методы изучения кинетики селективного растворения сплавов

При импульсных потенцио- и гальваностатических, а также потенциодинамических исследованиях поддержание и изменение электродного потенциала или силы тока, а также регистрацию хроноамперо-, хронопотенцио-, хронокулоно- и вольтамперограмм осуществляли с помощью потенциостатов П-5848, П-5827, электронного самопишущего потенциометра КСП-4, интегратора постоянного тока ИПТ-1, цифрового ампервольтметра В7-21 или компьютеризированных потенциостатических комплексов IPC-Compact и IPC-Pro L.

Статистическую обработку результатов проводили, определяя среднее значение измеряемого параметра, рассчитывая стандартное отклонение и доверительный интервал с использованием критерия Стьюдента, отвечающего уровню надежности 0.95. Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных кривых осуществляли методом нелинейного аппроксимационного (регрессионного) анализа. Процедуры обработки данных реализованы с использованием соответствующих надстроек в компьютерных программах Microsoft Excel, Origin и TableCurve.

2.2.1. Хроноамперо- и хроновольтамперометрия

Подготовленный к опыту образец помещали в ячейку с деаэрированным рабочим раствором и выдерживали некоторое время (не более 10 мин) до установления квазистационарного значения бестокового потенциала $E(0)$. В некоторых опытах для восстановления оксидов и удаления электроактивных примесей с поверхности электрод в течение 10 мин активировали, выдерживая в растворе без ионов электроотрицательного компонента при катодном потенциале $E_c \ll E(0)$. Ионы металла A^{Z_A+} вводили в раствор, добавляя соответствующую соль по завершению предварительной катодной поляризации, после чего дожидались установления нового стационарного значения $E(0)$. В потенциостатических измерениях задавали потенциал $E = E(0) \pm \eta$ (η – перенапряжение), фиксировали анодные или катодные I, t -хроноамперограммы в течение 15-20 минут. Снятие вольтамперограмм осуществляли, сканируя потенциал E в анодную или катодную область, начиная от бестокового значения $E(0)$, со скоростью $dE/dt = v$.

Токи побочных процессов в деаэрированных растворах очень малы, а электроположительный компонент сплавов в исследуемых средах и выбранных условиях поляризации электрохимически устойчив, поэтому при снятии анодных I, t - и I, E -кривых принимали, что парциальная сила тока анодного растворения электроотрицательного компонента $I_A \cong I$. Для оценки вклада токов заряжения двойного электрического слоя в вольтамперометрический отклик Ag, Au-сплавов

методом переменноточковой поляризации определяли дифференциальную емкость C_{dl} . Подготовленный к опыту образец помещали в ячейку с фоновым деаэрированным рабочим раствором $0.1 \text{ M KNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3$ и выдерживали некоторое время до установления квазистационарного значения $E(0)$. При потенциалах формирования вольтамперометрического пика поляризовали электрод при помощи частотного анализатора FRA. В компьютерной программе DSC производили анализ полученного годографа в рамках различных эквивалентных схем. Емкость двойного электрического слоя в исследуемом диапазоне потенциалов практически не зависит от E и в среднем составляет $52 \pm 8 \text{ мкФ/см}^2$.

2.2.2. Хронопотенциометрия

Транзиентную E, t -зависимость регистрировали, пропуская ток заданной силы через предварительно катодно-активированный Zn, Ag -электрод. Для определения переходного времени по анодным хронопотенциограммам использовали графический метод касательных Куваны [449], корректность которого дополнительно подтверждали на компьютере проверкой дифференциального условия перегиба E, t -кривой ($d^2E/dt^2 = 0$).

Согласно литературным данным, переходное время на кривых гальваностатической релаксации потенциала α -латуней регистрируется при относительно отрицательных E (примерно -0.400 В для Zn_{70}Cu [450]). Полагая, что для Zn, Ag -сплавов, богатых серебром, диапазон потенциалов ионизации цинка тоже будет достаточно отрицательным, провели предварительные исследования по выбору катодного потенциала предварительной активации E_c . Исходили из того, что значение потенциала E_c следует выбрать таким образом, чтобы, с одной стороны, исключить ионизацию Zn из сплава, а с другой – максимально уменьшить ток выделения водорода I_{H^+} .

Оказалось, что существенным фактором выбора E_c является анионный состав раствора. К примеру, в нитратном растворе катодные поляризационные кривые Zn, Ag -сплавов (рис. 2.2) характеризуются не только наличием участков

предельного тока диффузионно-контролируемого процесса восстановления кислорода и выделения H_2 , ибо в диапазоне потенциалов $(-0.300) \div (-0.700)$ В регистрируется некоторый подъем тока.

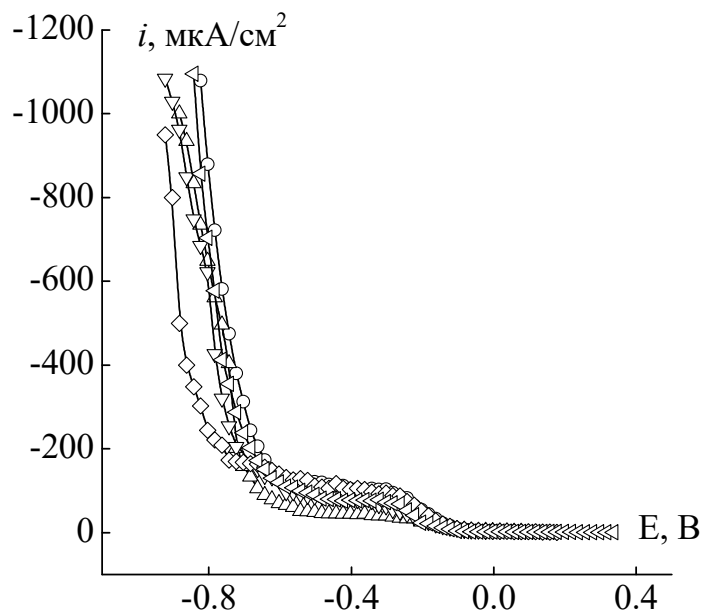


Рис. 2.2. Катодные поляризационные кривые сплавов системы Zn-Ag с атомной долей серебра 75 (○), 80 (△), 85 (▽), 90 (◇) и 95 (◁) ат. % Ag, полученные в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3$ при $v = 0.4 \text{ мВ/с}$

Предположение о протекании в этой области потенциалов таких процессов, как восстановление оксидов, образованных на поверхности электрода в ходе его механической полировки, или каких-либо других электроактивных примесей, не подтверждается. Замена нитратного раствора на хлоридный (рис. 2.3) с близким значением pH приводит к исчезновению обсуждаемого участка, при этом не происходит заметного изменения потенциала начала выделения H_2 .

Наиболее вероятной причиной появления плато на катодных поляризационных кривых в нитратном растворе является электрохимическое превращение его компонентов, вероятнее всего, NO_3^- -иона. Вследствие этого E,t-измерения проводили в подкисленном хлоридном растворе.

Атомно-абсорбционный анализ такого раствора показал, что сколь-либо существенного повышения концентрации ионов Zn^{2+} в ходе катодной предполяризации Zn,Ag-электрода не наблюдается уже при $E_c = -0.63 \text{ В}$ (табл. 2.4).

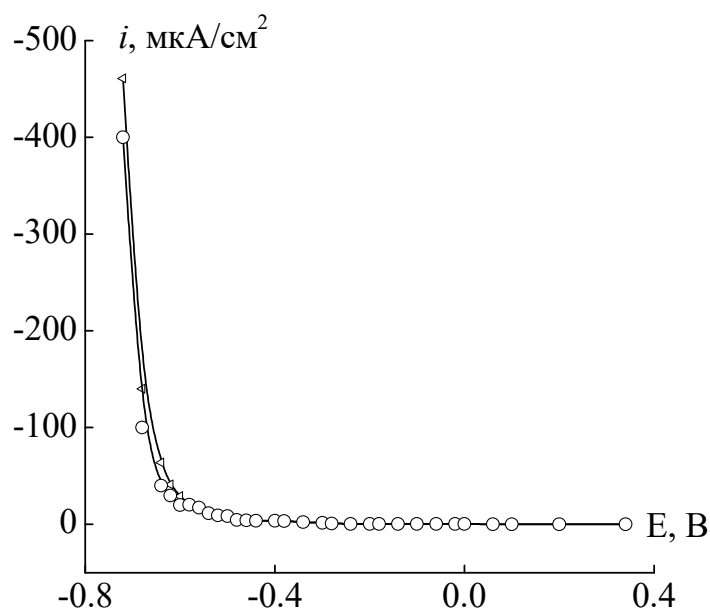


Рис. 2.3. Катодные поляризационные кривые сплавов системы Zn-Ag с атомной долей серебра 75 (○) и 95 (◁) ат. % Ag, полученные в 1 М NaCl + 0.01 М HCl при $v = 0.4$ мВ/с

Таблица 2.4

Концентрация ионов Zn^{2+} (мкг/см³) в растворе 1 М NaCl + 0.01 М HCl до и после предварительной катодной активации сплавов системы Zn-Ag, по данным атомно-абсорбционного анализа

Исходный раствор	E _c , В		
	Zn80Ag	Zn70Ag	
	-0.63	-0.63	-1.14
0.0076±0.0026	0.0082±0.0026	0.0081±0.0042	0.0081±0.0012

В то же время термодинамический расчет равновесного потенциала процесса $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, при котором концентрация ионов Zn^{2+} в растворе составляет $\sim 10^{-7}$ моль/л, дает значение -0.970 В. Предполагая, что поверхностная концентрация ионов цинка $c_{Zn^{2+}}^s = 0$, эффективные значения толщины диффузионной зоны и коэффициента диффузии ионов Zn^{2+} в водном растворе составляют соответственно $\delta \approx 10^{-3}$ см и $D_{Zn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-6}$ см²/с, приходим к выводу, что при стационарном диффузионно-лимитируемом растворении Zn плотность тока $i_{Zn} \sim 1$ мкА/см². При реализации нестационарного диффузионного режима толщина δ достаточно мала, а потому значение i_{Zn} может заметно увеличиться, вследствие

чего кривая релаксации потенциала для Zn,Ag-сплава будет заметно искажена. В связи с этим непосредственно перед опытом проводили стандартизацию поверхности Zn,Ag-электрода, помещая его при помощи скользящего шлифа в раствор при заданном потенциале E_c и выдерживая около 1 мин. Затем начинали формирование твердофазной диффузионной зоны, как можно быстрее (не более $2 \div 3$ с) переключая режим поляризации на гальваностатический и поддерживая силу анодного тока I постоянной. Оказалось, что только при условии $E_c \leq -1.10$ В переходное время τ_{Zn} на регистрируемой E,t -кривой не зависит от продолжительности предварительной активационной обработки электрода. Если же потенциал E_c смещали в положительную сторону, то параметр τ уменьшался по мере выдерживания электрода в растворе, предположительно по причине некоторого избирательного растворения Zn в период катодной предполяризации. Таким образом, в сравнении с атомно-абсорбционным анализом раствора нестационарные электрохимические измерения оказались гораздо более чувствительными для обнаружения вероятного CP цинка при потенциале предварительной активации сплава. Следуя результатам этих опытов, катодную активацию Zn,Ag-сплавов осуществляли при $E_c = -1.10$ В.

Потенциалы, при которых регистрировалось переходное время на сплавах системы Zn-Ag, тоже оказались достаточно отрицательными, хотя и существенно выше E_c . В связи с этим сила тока I , подаваемого на электрод, была равна алгебраической сумме величин I_{H^+} и I_{Zn} . Ток I_{H^+} определяли независимо, ибо корректный расчет параметров диффузионной зоны требует знания именно I_{Zn} . Первый этап измерений для каждого сплава включал оценку потенциала $E(\tau_{Zn})$, которому отвечало переходное время, т.е. спад поверхностной концентрации цинка до нуля. После чего меняли раствор и, не зачищая электрод, проводили отдельный потенциостатический эксперимент, переключая потенциал с E_c на $E(\tau_{Zn})$ и снимая хроноамперограмму на обесцинкованном Zn,Ag-сплаве. Значение тока на кривой спада, зарегистрированное к моменту времени $t = \tau_{Zn}$, принимали равным I_{H^+} (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Плотность тока выделения H_2 , отвечающее потенциалу достижения переходного времени для сплавов системы Zn-Ag

N_{Zn}^v	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
i_{H^+} , мкА/см ²	-2.9 ± 0.8	-5.5 ± 1.3	-6.6 ± 1.5	-8.6 ± 1.7	-9.4 ± 1.9

Очевидно, что параметры I_{Zn} и I_{H^+} могли антибатно изменяться непосредственно в ходе регистрации анодной хронопотенциограммы, ибо $I_{Zn} = I + |I_{H^+}|$, а $I = \text{const}$. С другой стороны, степень нестационарности тока $I_{H^+}(t)$, возникающей только из-за наличия функциональной связи между I_{H^+} и $E(t)$, невелика; к тому же обычно $I_{H^+} < I_{Zn}$. Как следствие, резонно полагать, что необходимое условие неизменности тока избирательного растворения цинка из Zn,Ag-сплава в наших опытах соблюдалось.

Поверхностную термодинамическую активность серебра в Zn,Ag-сплавах определяли по формуле (1.21), предварительно регистрируя анодные вольтамперограммы в растворе 0.1 М $KNO_3 + 0.001$ М HNO_3 ; учитывали, что анион NO_3^- в таких условиях термодинамически устойчив.

Диапазон потенциалов гальваностатического избирательного растворения меди из Cu,Au-сплавов настолько положителен, что катодное восстановление иона H_3O^+ термодинамически невозможно. В свою очередь, сила тока восстановления следов молекулярного кислорода I_{O_2} при хорошей деаэрации раствора весьма мала. В таком случае справедливо условие $|I_{O_2}| \ll I_{Cu}$, поэтому считали, что общая сила тока $I = I_{Cu} + |I_{O_2}| \approx I_{Cu} = \text{const}$.

2.3. Методы исследования шероховатости поверхности

2.3.1. Микроскопические методы

Качественную оценку морфологических изменений на поверхности сплавов, вызванных селективным растворением, проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6510LV (JEOL Ltd.).

Для количественной характеристики микрогеометрии поверхностного слоя использовали метод атомно-силовой микроскопии, реализованный на приборе Solver P47PRO с кремниевым кантилевером NSG 20, покрытым золотом, в полуконтактном режиме сканирования образца. АСМ-фотографии получали для сплавов, подвергнутых СР в разных режимах поляризации (варьировали анодный потенциал и пропущенный электрический заряд), на нескольких площадках сканирования размером $2 \times 2 \text{ мкм}^2$; $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ и $67 \times 67 \text{ мкм}^2$. Среднеквадратичную шероховатость и фрактальную размерность поверхностного профиля находили по данным статистической обработки АСМ-изображений в программе Gwyddion.

2.3.2. Электрохимические методы

2.3.2.1. Комбинированный адсорбционно-диффузионный метод

Для определения факторов шероховатости исходной электродной поверхности $f_{r,0}$ (табл. 2.6) использовали комбинированный адсорбционно-диффузионный метод [451,452].

Таблица 2.6

Факторы шероховатости электродной поверхности сплавов

Электрод	$f_{r,0}$	Электрод	$f_{r,0}$
Ag	1.70	Zn90Ag	1.68
Ag5Au	1.77	Zn95Ag	1.59
Ag10Au	1.82	Cu	1.60
Ag20Au	1.87	Cu30Au	1.73
Ag30Au	1.88	Cu40Au	1.93
Ag35Au	1.91	Cu50Au	1.71
Zn75Ag	2.12	Pd	1.79
Zn80Ag	2.03	Ag4Pd	1.71
Zn85Ag	1.82	Ag8Pd	1.71

Комбинированный метод оценки $f_{r,0}$ металлов и сплавов основан на сочетании адсорбционных измерений с катодной хронопотенцио- или хроноамперометрией. В строго идентичных условиях объемного массопереноса измеряются

переходные времена τ гальваностатического или катодные токи $I(t)$ потенциостатического восстановления введенного в раствор окислителя Ox на изучаемом сплаве системы А-В и металле М, фактор шероховатости поверхности которого ($f_{r,M}$) ранее определен адсорбционным методом. В качестве Ox в работе использовали ионы Cu^{2+} , а роль М играл Au-электрод, истинную поверхность которого оценивали по адсорбции кислорода. Если диффузионно-лимитируемое восстановление Ox производить в гальваностатическом режиме, то фактор шероховатости рассчитывается по формуле

$$f_{r,0}(A-B) = f_{r,M} \cdot \frac{\tilde{\gamma}_M}{\tilde{\gamma}_{A-B}} \cdot \left(\frac{\tau_{A-B}}{\tau_M} \right)_{i=const}^{1/2}, \quad (2.1)$$

а в потенциостатическом режиме

$$f_{r,0}(A-B) = f_{r,M} \cdot \frac{\tilde{\gamma}_M}{\tilde{\gamma}_{A-B}} \cdot \frac{I_{A-B}(t)}{I_M(t)} \Big|_{\eta=const}. \quad (2.2)$$

Здесь τ_M и τ_{A-B} – переходные времена, I – катодный ток, фиксируемый во внешней цепи к одному и тому же моменту времени на металле М и А,В-сплаве при одинаковом перенапряжении. Формулы (2.1) и (2.2) базируются на допущении, что экспериментально измеряемые характеристики гальваностатического и потенциостатического восстановления Ox на шероховатом (τ , I) и идеально плоском (τ_f , I_f) электродах взаимосвязаны, например:

$$\tau_{A-B}^{1/2} = \tau_{A-B,f}^{1/2} \cdot f_{r,0} \cdot \tilde{\gamma}_{A-B}, \quad (2.3a) \quad I_{A-B}(t) = I_{A-B,f}(t) \cdot f_{r,0} \cdot \tilde{\gamma}_{A-B}. \quad (2.3б)$$

Фигурирующие в (2.3а) и (2.3б) коэффициенты $\tilde{\gamma}$ и $\tilde{\gamma}$ зависят от геометрических параметров шероховатости и времени. Если при этом факторы шероховатости поверхности металла М и А,В-сплава близки (в какой-то мере этого можно добиться одинаковой подготовкой электродов к опыту), то $\tilde{\gamma}_M = \tilde{\gamma}_{A-B}$, $\tilde{\gamma}_M = \tilde{\gamma}_{A-B}$, и выражения (2.1) и (2.2) становятся пригодными для практического использования в рамках предлагаемого метода. Используемое допущение является гораздо более мягким, чем $\tilde{\gamma} = 1$ или $\tilde{\gamma} = 1$, хотя при определенных условиях, найденных в Главе

3, и оно выполняется, позволяя непосредственно использовать методы η, t - и I, t -измерений для определения истинной поверхности электрода.

2.3.2.2. Катодная хроноамперометрия

Данным методом пользовались для измерения степени развития поверхности Ag,Pd-сплавов, подвергнутых СР в условиях потенциодинамической поляризации. После достижения определенного значения анодного потенциала и пропускания через электрод заданного электрического заряда резко изменяли значение потенциала на катодное, отвечающее восстановлению содержащихся в рабочем растворе ионов Ag^+ в предельном диффузионном режиме, и регистрировали кривую спада тока $I(t)$. Предварительно аналогичную кривую $I_0(t)$ снимали на исходном свежезачищенном электроде. Считали, что относительная шероховатость поверхности $S(t)/S_0$ равна отношению предельных токов $I(t)/I_0(t)$, фиксируемых к одному и тому же моменту времени. Обоснованием методики служит формула (2.2), в которой в качестве А-В выступает анодно-модифицированный, а в качестве М – исходный сплав.

Адсорбционно-диффузионный и хроноамперометрический методы позволяют определить фактор милли- и макрошероховатой поверхности, но нечувствительны к неровностям поверхности, размер которых меньше толщины диффузионной зоны в растворе. В связи с этим использовали более чувствительные методы, основанные на измерении емкости двойного электрического слоя C_{dl} .

2.3.2.3. Циклическая вольтамперометрия

В случае Ag,Pd-сплавов параметр C_{dl} определяли методом циклической вольтамперометрии, осуществляя сканирование потенциала рабочего электрода в области его идеальной поляризуемости, в которой фарадеевские процессы не протекают. Свежезачищенный электрод подвергали циклическому изменению потенциала в интервале $0.1 \div 0.3$ В в растворе 0.5 М H_2SO_4 при разных скоростях сканирования $v = dE/dt$ (рис. 2.4а).

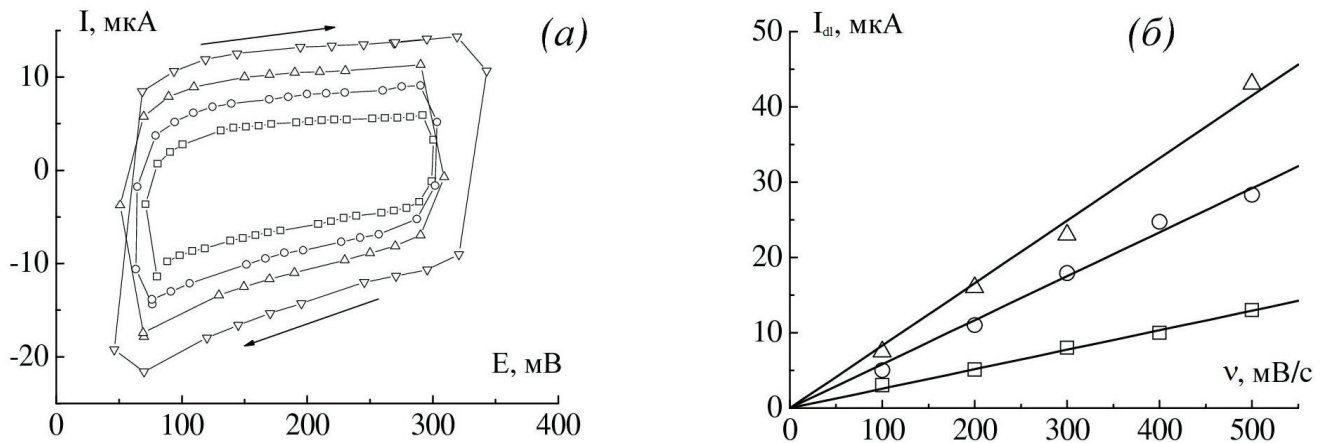


Рис. 2.4. (а) – Типичная серия циклограмм сплава Ag4Pd в 0.5 М H₂SO₄ в области заряжения ДЭС при скоростях сканирования потенциала 200 (□), 300 (○), 400 (△) и 500 (▽) мВ/с; (б) – Зависимость тока заряжения ДЭС при E = 200 мВ от скорости сканирования потенциала: для исходного (□) и анодно-модифицированного (пропущенный заряд Q_A = 48 (○) и 193 (△) мКл/см²) сплава Ag4Pd

Емкость ДЭС равна тангенсу угла наклона линейной зависимости силы тока заряжения двойного слоя I_{dl}, регистрируемого при E = const, от скорости сканирования потенциала (рис. 2.4б). Действительно, в отсутствие фарадеевских процессов пропущенный электрический заряд Q_{dl} и соответствующее изменение потенциала связаны следующим образом:

$$C_{dl} = \frac{dQ_{dl}}{dE} = I_{dl} \frac{dt}{dE} = \frac{I_{dl}}{v}. \quad (2.4)$$

Предполагали, что удельная дифференциальная емкость электрода при его поляризации в растворе мало меняется. Поэтому степень развития поверхности S(t)/S₀ считали равной отношению емкостей анодно-модифицированного и исходного электродов C_{dl}(t)/C_{dl,0}. Согласно (2.4) это означает, что S(t)/S₀ равно отношению тангенсов наклона линейных I_{dl,v}-зависимостей для таких электродов.

2.3.2.4. Импедансометрия

Данный метод позволяет определять емкость ДЭС исследуемого электрода непосредственно в ходе селективного растворения (*in situ*). Поместив подготовленный к опыту Ag,Au-электрод в ячейку, заполненную деаэрированным нитрат-

ным раствором, выдерживали некоторое время, пока не установится квазистационарное значение бестокового потенциала. После этого задавали анодный потенциал $E_a = \text{const}$, регистрировали кривую спада тока и одновременно при помощи фазово-частотного анализатора IPC-FRA 5905 фиксировали значения импеданса в данный момент времени при частоте переменного тока 320 Гц (рис. 2.5).

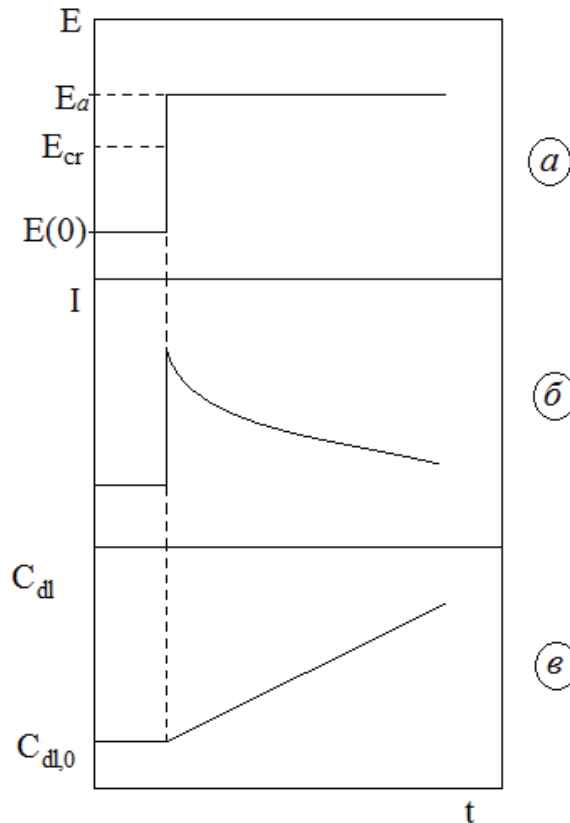


Рис. 2.5. Схема потенциостатической поляризации (а), а также откликов тока (б) и емкости двойного электрического слоя (в) при селективном растворении сплава, сопровождаемом развитием поверхности электрода

По совокупности полученных данных в компьютерной программе DCS подбирали эквивалентную схему, оптимально описывающую переменноточковое поведение исследуемой электродной системы (рис. 2.6).

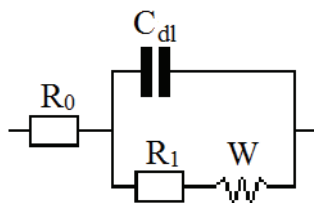


Рис. 2.6. Эквивалентная схема электродной системы $\text{Ag-Au} \mid \text{NO}_3^-, \text{H}_3\text{O}^+$

В данной схеме R_0 – сопротивление раствора; R_1 – сопротивление электродной реакции; W – диффузионный импеданс Варбурга; C_{dl} – дифференциальная емкость ДЭС. Как и ранее, предполагали, что удельная дифференциальная емкость электрода при поляризации в растворе меняется незначительно, поэтому степень развития поверхности $f_r(t) = S(t)/S_0$ равна отношению $C_{dl}(t)/C_{dl,0}$.

2.4. Методы математического моделирования диффузионного массопереноса

Основной задачей моделирования являлся поиск пространственно-временного концентрационного профиля электроотрицательного компонента $N_A(x,y,z,t)$ в селективно растворяющемся сплаве. При решении соответствующих диффузионно-кинетических задач, построенных на уравнениях в частных производных с набором начальных и граничных условий, использовали аналитический и численный подходы.

2.4.1. Аналитические методы

Достоинством аналитического подхода является возможность установления функциональной зависимости $N_A(x,y,z,t)$ в виде формулы, связывающей концентрацию, координаты и время, а также включающей набор параметров эксперимента (например, электродный потенциал, фактор шероховатости и т.п.). Поиск такой формулы вели, предварительно подвергнув исходную систему уравнений интегральному преобразованию Лапласа-Карсона, вводя комплексную функцию изображения концентрационного профиля:

$$\bar{N}_A(x, y, z, p) = p \cdot \int_0^{\infty} N_A(x, y, z, t) e^{-pt} dt. \quad (2.5)$$

Это позволило уменьшить число аргументов: функция $\bar{N}_A(x, y, z, p)$ не зависит от времени, но включает комплексный параметр преобразования p . Для расчета концентрационного профиля в пространстве изображений использовали методы возмущений [226] и разделения переменных [223].

Метод разделения переменных основан на поиске точных частных решений исходного уравнения в виде произведения функций разных аргументов. В

применении к уравнениям в частных производных схема разделения переменных приводит к нахождению общего решения в виде бесконечного ряда Фурье:

$$\bar{N}_A(x, y, z, p) = \text{const} + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{X}_n(x, p) \cdot \bar{Z}_n(z, p), \quad (2.6)$$

в котором ограничивались двумя первыми слагаемыми, пренебрегая членами более высокого порядка малости.

Метод возмущений является приближенным методом получения решения задачи в форме асимптотического разложения искомой функции в ряд по параметру или координатам. В работе в качестве малого параметра разложения использовали отношение средних высоты и размера неровности шероховатой поверхности $\bar{\epsilon}/\bar{\lambda} < 1$:

$$\bar{N}_A(x, y, z, p) = \text{const} + \sum_{q=0}^{\infty} (\bar{\epsilon}/\bar{\lambda})^q \cdot \bar{N}_q(x, y, z, p). \quad (2.7)$$

Недостатком обоих аналитических методов является возможность применения только в том случае, когда решаемая задача близка к ранее известной и имеющей точное решение. Например, если проводится поиск концентрационного поля вблизи искривленной поверхности с длинноволновой шероховатостью, для которой $f_r < 1.5$. Кроме того, для перехода из пространства изображений требуется обратное преобразование функции $\bar{N}_A(x, y, z, p) \rightarrow N_A(x, y, z, t)$, которое не всегда возможно произвести напрямую и без дополнительных упрощений. Как следствие, точность решения, полученного аналитическим методом, снижается. Поэтому диффузионно-кинетические задачи были дополнительно решены с использованием независимого численного метода конечных элементов [228], применимого для систем со сложной геометрической конфигурацией и нерегулярной физической структурой.

2.4.2. Численный метод конечных элементов

Область пространства, в которой производится поиск концентрационного профиля $N_A(x, y, z, t)$, разбивали на определенное число подобластей, генерируя так

называемую сетку элементов. В каждом из элементов задавали аппроксимирующую функцию, например, в виде линейного полинома с неизвестными коэффициентами. Значение аппроксимирующей функции вне своего элемента равно нулю, в то время как на границах элементов (в узлах) $N_A(x_i, y_i, z_i, t)$ оно является решением задачи и заранее неизвестно. Искомая функция $N_A(x, y, z, t)$ является непрерывной, поэтому ее значения в каждом узле для соседствующих элементов должны быть одинаковыми. Получали семейство кусочно-линейных функций, которые зависят от конечного числа параметров – своих узловых значений.

Таким образом, в методе конечных элементов задача поиска функции заменяется на проблему поиска матрицы ее приближенных значений в отдельных точках, т.е. в узлах сетки. Исходная задача, состоящая из дифференциального уравнения с соответствующими граничными условиями, преобразуется в систему алгебраических уравнений относительно значений коэффициентов аппроксимирующей функции в узлах сетки элементов. Поиск коэффициентов вели исходя из условия равенства значения функций в узлах соседних элементов. Уменьшение максимального размера элемента приводило к увеличению числа узлов и неизвестных узловых параметров. Однако одновременно возрастала возможность точнее удовлетворить условиям задачи и приблизиться к искомому решению [453].

Главным недостатком метода конечных элементов длительное время являлась необходимость самостоятельной разработки вычислительных программ для формирования сетки элементов и решения системы алгебраических уравнений. В настоящее время эта проблема успешно решается с использованием мощной и универсальной программной платформы COMSOL Multiphysics [454-457], основанной на передовых численных методах для компьютерного моделирования физических задач.

В общую схему компьютерного расчета входили этапы по построению рабочей двумерной или трехмерной геометрической области, в пределах которой реализуется нестационарный диффузионный массоперенос; ее дискретизации разложением на множество конечных элементов, т.е. весьма малых и конечных по

размеру подобластей, соединенных между собой узловыми точками; заданию начального и граничных условий; компьютерному формированию системы линейных алгебраических уравнений и генерации итоговой матрицы численных значений концентрации и нормального массопотока диффузанта в узловых точках рабочей области путем итерационного решения задачи. Размеры рабочей области и неровностей поверхности электрода, а также количество конечных элементов выбирали, в том числе, исходя из условий оптимума машинного времени. Для получения более точного решения вблизи шероховатой границы раздела создавали повышенную плотность узловых точек.

2.5. Заключение к главе 2

1. Описано использование современных нестационарных электрохимических методов (потенцио- и гальваностатического, а также потенциодинамического с линейной разверткой потенциала) для изучения диффузионной и нуклеационной кинетики селективного растворения гомогенных металлургически синтезированных сплавов систем Ag-Au, Cu-Au, Zn-Ag, Ag-Pd в широком интервале составов.

2. Представлены микроскопические и электрохимические методы, позволяющие корректно оценить морфологическое состояние и степень развития твердой поверхности гомогенного сплава при селективном растворении. Для определения химического состава поверхности сплава применяется энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

3. Для корректного описания диффузионно-кинетической ситуации при СР гомогенных сплавов и построения теоретической базы экспериментальных хронометодов (хроноамперо-, хронопотенцио- и вольтамперометрии) изучения кинетики диффузионно-контролируемого процесса СР твердых растворов предложено использовать независимые методы математического моделирования, включая аналитические метод интегрального преобразования, метод разделения переменных, метод возмущений и численный метод конечных элементов.

ГЛАВА 3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ

Глава посвящена математическому моделированию процесса анодного избирательного растворения бинарного сплава, представляющего собой неупорядоченный твердый раствор замещения, в условиях морфологической и фазовой устойчивости поверхностного слоя, т.е. при докритических потенциалах. С использованием аналитических и численных методов решаются соответствующие диффузионно-кинетические задачи и генерируются выражения для транзиентов концентрации или потока в потенциостатическом, гальваностатическом и потенциодинамическом режимах электролиза. Принимается во внимание роль основных поверхностных эффектов селективного растворения (сегрегация компонентов, исходная шероховатость, смещение границы раздела и релаксация дефектности поверхностного слоя) в твердофазной диффузионной кинетике процесса.

3.1. Общая постановка нестационарной диффузионно-кинетической задачи

Построим вначале систему уравнений, в наиболее общем виде описывающую процесс растворения А,В-сплава в отсутствие морфологических и фазовых превращений в поверхностном слое сплава. Для построения пространственно-временного профиля концентрации металлов А и В в сплаве, а также их ионов A^{Z_A+} и B^{Z_B+} в растворе нужно решить систему дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial N_i(x, y, z, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_i; \quad (i = A, B, A^{Z_A+}, B^{Z_B+}). \quad (3.1)$$

Здесь \vec{j}_i – вектор плотности полного потока; N_i – атомная доля i -го компонента жидкой либо твердой фазы; z – координата, нормальная плоскости проекции межфазной поверхности; x и y – латеральные координаты; t – время.

Допустим, что сплав является твердым раствором замещения, и следуя [458-460], будем рассматривать его как трехкомпонентную гомогенную систему А–В–□ с постоянным числом узлов в кристаллической решетке:

$$N_A(x, y, z, t) + N_B(x, y, z, t) + N_{\square}(x, y, z, t) = 1. \quad (3.2)$$

Учтем, что возможна равновесная адсорбция атомов и ионов (но не вакансий) на межфазной поверхности, которая описывается некой функцией $z = \xi(x, y, t)$. В таком случае начальное условие для i -го компонента в объеме и на границе раздела фаз будет различным:

$$N_i(x, y, z, t)|_{t=0} = N_i^v + [N_i^v \cdot \Phi(N_i^v; K_{\text{ads}}) - N_i^v] \cdot \delta[z - \xi(x, y, t)|_{t=0}]. \quad (3.3)$$

Здесь значение N_i^v отвечает объемной концентрации; $\delta(z - \xi)$ – обозначает единичную импульсную функцию; $\Phi(N_i^v; K_{\text{ads}})$ – функция равновесной изотермы адсорбции соответствующего i -го компонента; K_{ads} – константа адсорбционного равновесия. Очевидно, что

$$N_i(x, y, z, t)|_{t=0} = \begin{cases} N_i^v, & \text{если } z \neq \xi(x, y, t)|_{t=0}; \\ N_i^v \cdot \Phi(N_i^v; K_{\text{ads}}), & \text{если } z = \xi(x, y, t)|_{t=0}. \end{cases} \quad (3.4)$$

Изотермы адсорбции $\Phi(N_A^v; K_{\text{ads}})$ и $\Phi(N_B^v; K_{\text{ads}})$ для компонентов А, В-сплава, контактирующего с водным раствором поверхностно-неактивного электролита, представлены в работе [60]. Равновесной адсорбцией ионов A^{Z_A+} и B^{Z_B+} пренебрегаем, полагая $\Phi(N_{A^{Z_A+}}^v; K_{\text{ads}}) = 1$ и $\Phi(N_{B^{Z_B+}}^v; K_{\text{ads}}) = 1$.

Первое граничное условие задает концентрацию i -го компонента в глубине соответствующей фазы:

$$N_i(x, y, z, t)|_{z \rightarrow \infty} = N_i^v. \quad (3.5)$$

Второе граничное условие сформулируем в общем виде, исходя из баланса потоков. Плотность полного потока \vec{j}_i включает диффузионную и конвективную

составляющие, так как парциальные коэффициенты диффузии в сплаве различны, и межфазная граница перемещается при анодном растворении:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^{\text{diff}} + \vec{j}_i^{\text{conv}} = \vec{j}_i^{\text{diff}} + \vec{v} \cdot N_i(x, y, z, t); \quad (i = A, B, A^{Z_{A^+}}, B^{Z_{B^+}}). \quad (3.6)$$

Здесь \vec{v} – вектор скорости смещения произвольной плоскости кристаллической решетки в пределах диффузионной зоны относительно неподвижной системы координат. В таком случае баланс полных потоков означает, что массопоток непрерывен как в объеме твердой фазы:

$$\vec{j}_A + \vec{j}_B = \vec{j}_A \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_B \Big|_{z=\xi(x,y,t)}, \quad (3.7)$$

так и на поверхности раздела фаз:

$$\frac{\vec{j}_A \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_B \Big|_{z=\xi(x,y,t)}}{V_m^{\text{all}}} = \frac{\vec{j}_{A^{Z_{A^+}}} \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_{B^{Z_{B^+}}} \Big|_{z=\xi(x,y,t)}}{V_m^{\text{sol}}}. \quad (3.8)$$

Здесь V_m^{sol} и V_m^{all} – молярные объемы фаз раствора и сплава соответственно. В предположении $N_A + N_B = 1 - N_{\square} \approx 1$ и учитывая (3.6), из условия (3.7) получаем:

$$\vec{v} = \vec{j}_A \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_B \Big|_{z=\xi(x,y,t)} - (\vec{j}_A^{\text{diff}} + \vec{j}_B^{\text{diff}}). \quad (3.9)$$

В связанной с границей раздела подвижной системе координат условие баланса потоков диффузии соблюдается даже при наличии в диффузионной зоне сплава стоков и источников моновакансий общей мощностью $\sigma_{\square}(x, y, z, t)$ [459]:

$$\vec{j}_A^{\text{diff}} + \vec{j}_B^{\text{diff}} + \vec{j}_{\square}^{\text{diff}} = 0. \quad (3.10)$$

Согласно [111,126-129] такое условие справедливо и для открытой системы, в которой потоки компонентов А и В через поверхность раздела фаз являются причиной появления противоположно направленного, но равного по величине потока неравновесных вакансий. Комбинацией (3.9) и (3.10) получим

$$\vec{v} = \vec{j}_A \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_B \Big|_{z=\xi(x,y,t)} + \vec{j}_{\square}^{\text{diff}}. \quad (3.11)$$

Величины $\vec{j}_A|_{z=\xi(x,y,t)}$ и $\vec{j}_B|_{z=\xi(x,y,t)}$ отражают вклад в скорость перемещения произвольной плоскости кристаллической решетки, возникающий из-за растворения компонентов, в то время как $\vec{j}_\square^{\text{diff}}$ отвечает за аналогичный вклад, связанный с перераспределением потоков диффузии внутри сплава по Киркендаллу.

Плотность диффузионного потока моновакансий $\vec{j}_\square^{\text{diff}}$ находим решением уравнения:

$$\frac{\partial N_\square(x, y, z, t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_\square^{\text{diff}} + \sigma_\square(x, y, z, t). \quad (3.12)$$

Предположим, что анодное растворение сплава является единственным источником вакансий, для которых начальное условие принимает следующий вид:

$$N_\square(x, y, z, t)|_{t=0} = N_\square^{\text{eq}} + [N_\square(0) - N_\square^{\text{eq}}] \cdot \delta[z - \xi(x, y, t)|_{t=0}]. \quad (3.13)$$

Здесь N_\square^{eq} и $N_\square(0)$ – равновесная и неравновесная концентрация вакансий соответственно. Будем считать, что моновакансии мгновенно генерируются в поверхностном слое сплава при его анодном растворении, начало которого отвечает моменту времени $t = 0$. В таком случае фактически не рассматривается начальный этап нарастания концентрации точечных дефектов от N_\square^{eq} до $N_\square(0)$. Данный подход является в определенной мере оправданным, ибо последующие релаксационные процессы в вакансионной подсистеме обычно протекают намного медленнее, чем собственно образование сверхравновесных вакансий.

Первое граничное условие для объемной концентрации вакансий аналогично (3.5):

$$N_\square(x, y, z, t)|_{z \rightarrow \infty} = N_\square^{\text{eq}}, \quad (3.14)$$

второе описывается соотношением (3.10). В него входят потоки диффузии \vec{j}_A^{diff} , \vec{j}_B^{diff} и $\vec{j}_\square^{\text{diff}}$, которые в отсутствие их взаимного влияния определяются уравнениями [121,459,461,462]:

$$\vec{j}_A^{\text{diff}} = -D_{AA} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_A(x, y, z, t) - D_{A\Box} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_{\Box}(x, y, z, t), \quad (3.15)$$

$$\vec{j}_B^{\text{diff}} = -D_{BB} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_B(x, y, z, t) - D_{B\Box} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_{\Box}(x, y, z, t), \quad (3.16)$$

$$\vec{j}_{\Box}^{\text{diff}} = -D_{\Box\Box} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_{\Box}(x, y, z, t) - (D_{\Box A} - D_{\Box B}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} N_A(x, y, z, t). \quad (3.17)$$

Здесь коэффициенты Онзагера

$$D_{AA} = -D_{\Box A} = D_A^*(A) \cdot (g_{AA} - g_{BA}), \quad D_{A\Box} = -D_A^*(A) \cdot \frac{N_A(x, y, z, t)}{N_{\Box}(x, y, z, t)},$$

$$D_{BB} = -D_{\Box B} = D_B^*(B) (g_{BB} - g_{AB}), \quad D_{B\Box} = -D_B^*(B) \cdot \frac{N_B(x, y, z, t)}{N_{\Box}(x, y, z, t)}, \quad D_{\Box\Box} = -(D_{A\Box} + D_{B\Box})$$

включают $D_A^*(A)$ и $D_B^*(B)$ – коэффициенты изотопной диффузии компонентов А и В соответственно, а также термодинамический множитель

$$g_{ik} = \delta_{ik} + \frac{N_i(x, y, z, t)}{N_k(x, y, z, t)} \cdot \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial \ln N_k(x, y, z, t)},$$

в котором δ_{ik} – символ Кронекера. В общем случае необходим учет вероятности обмена атома с вакансией через кинетические параметры P_A и P_B микроскопической теории диффузии в сплавах, согласно которой $D_A^*(A) = P_A \cdot N_{\Box}$ и $D_B^*(B) = P_B \cdot N_{\Box}$ [463], а также концентрационной зависимости D_{ik} и f_i^v .

В наиболее общем виде кинетическая задача растворения гомогенного бинарного сплава описывается системой уравнений (3.1)-(3.17), дополненной соотношениями для массопереноса ионов в растворе. Если компонент В электрохимически стабилен, то $\vec{j}_{B^{z_B+}} \Big|_{z=\xi(x,y,t)} = 0$ и $\vec{j}_B \Big|_{z=\xi(x,y,t)} = 0$, и эта система становится более компактной. Заменяя векторы \vec{j}_i , \vec{j}_i^{diff} и \vec{v} соответствующими проекциями $j_i(x, y, z, t)$, $j_i^{\text{diff}}(x, y, z, t)$ и $v(x, y, z, t)$ на нормаль \vec{n} к смещающейся поверхности раздела фаз, описываемой функцией $\xi(x, y, t)$, а также учитывая, что $\partial N_A(x, y, z, t) / \partial \vec{n} \approx -\partial N_B(x, y, z, t) / \partial \vec{n}$, запись системы уравнений можно дополнительно упростить и окончательно представить следующим образом:

$$\frac{\partial N_A(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_A(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}},$$

$$j_A(x, y, z, t) = j_A^{\text{diff}}(x, y, z, t) + v(x, y, z, t) \cdot N_A(x, y, z, t),$$

$$j_A^{\text{diff}}(x, y, z, t) = -D_{AA} \cdot \frac{\partial N_A(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}} - D_{A\Box} \cdot \frac{\partial N_{\Box}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}},$$

$$v(x, y, z, t) = j_A(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi(x, y, t)} + j_{\Box}^{\text{diff}}(x, y, z, t),$$

$$N_A(x, y, z, t) + N_B(x, y, z, t) + N_{\Box}(x, y, z, t) = 1,$$

$$N_A(x, y, z, t) \Big|_{t=0} = N_A^v + \left[N_A^v \cdot \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) - N_A^v \right] \cdot \delta \left[z - \xi(x, y, t) \Big|_{t=0} \right],$$

$$N_A(x, y, z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_A^v,$$

$$\frac{\partial N_{\Box}(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\Box}^{\text{diff}}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}} + \sigma_{\Box}(x, y, z, t),$$

$$j_{\Box}^{\text{diff}} = -D_{\Box\Box} \cdot \frac{\partial N_{\Box}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}} + (D_{AA} - D_{BB}) \cdot \frac{\partial N_A(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}}, \quad (3.18)$$

$$N_{\Box}(x, y, z, t) \Big|_{t=0} = N_{\Box}^{\text{eq}} + \left[N_{\Box}(0) - N_{\Box}^{\text{eq}} \right] \cdot \delta \left[z - \xi(x, y, t) \Big|_{t=0} \right],$$

$$N_{\Box}(x, y, z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_{\Box}^{\text{eq}},$$

$$j_A^{\text{diff}}(x, y, z, t) + j_B^{\text{diff}}(x, y, z, t) + j_{\Box}^{\text{diff}}(x, y, z, t) = 0,$$

$$j_B^{\text{diff}}(x, y, z, t) = D_{BB} \cdot \frac{\partial N_A(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}} - D_{B\Box} \cdot \frac{\partial N_{\Box}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}},$$

$$\frac{\partial N_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}},$$

$$j_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t) = j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{diff}}(x, y, z, t) + v(x, y, z, t) N_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t),$$

$$j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{diff}}(x, y, z, t) = D_{A^{Z_{A^+}}} \cdot \frac{\partial N_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t)}{\partial \bar{n}},$$

$$N_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t) \Big|_{t=0} = N_{A^{Z_{A^+}}}^v,$$

$$N_{A^{Z_{A^+}}}(x, y, z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_{A^{Z_{A^+}}}^v,$$

$$\frac{j_{A^{Z_{A^+}}} \Big|_{z=\xi(x, y, t)}}{V_m^{\text{all}}} = \frac{j_A \Big|_{z=\xi(x, y, t)}}{V_m^{\text{sol}}}.$$

Очевидно, что найти точное аналитическое решение системы уравнений (3.18) не представляется возможным. В связи с этим используем метод последовательных приближений, рассматривая несколько теоретических моделей СР (табл. 3.1), поэтапно принимающих во внимание следующие базовые физико-химические и морфологические особенности процесса селективного растворения гомогенного А,В-сплава:

I. Равновесная твердофазная адсорбция (сегрегация), в результате которой поверхностный слой сплава обогащается одним из компонентов еще до начала процесса СР; при этом функция $\Phi(N_A^v; K_{ads}) \neq 1$. Изменением приповерхностной концентрации ионов A^{Z_A+} за счет адсорбции в растворе пренебрегаем.

II. Исходная шероховатость электродной поверхности. Полагаем, что в ходе докритического избирательного растворения сплава фактор шероховатости остается неизменным, а поверхность электрода может быть описана функцией $\xi(x, y) = \bar{\epsilon} \cdot f(x, y, \bar{\lambda})$ с средним расстоянием $\bar{\lambda}$ между неровностями и их высотой $\bar{\epsilon}$.

III. Смещение поверхности раздела фаз сплав/раствор $z_b(t)$ со скоростью $v(t) = dz_b(t)/dt$; причинами эффекта являются травление поверхности в ходе СР и эффект Киркендалла.

IV. Релаксационные изменения в неравновесной вакансионной подсистеме сплава из-за замедленного исчезновения точечных дефектов в его поверхностном слое.

Таблица 3.1

Физико-химические модели селективного растворения

Эффект	Модель				
	0	I	II	III	IV
Твердофазная адсорбция	–	+	+	+	+
Шероховатость поверхности	–	–	+	⊕	⊕
Смещение границы раздела фаз	–	–	–	+	+
Релаксация дефектности	–	–	–	–	+

В таблице 3.1 случаи приближенного учета того или иного эффекта по результатам асимптотического анализа более простых моделей, показаны символом

"⊕". Если аналитическое или численное решение диффузионно-кинетической задачи точно учитывает данный эффект, используется символ "+"; полное игнорирование эффекта отражено символом "-".

Простейшая модель **0** не учитывает ни один из вышеперечисленных эффектов СР, однако принимает во внимание возможность реализации смешанно-кинетического режима протекания процесса, когда сопоставимыми являются скорости массопереноса (в сплаве и растворе электролита) и переноса заряда. В рамках модели **0** система уравнений (3.18) максимально упрощается:

$$\frac{\partial N_i^0(z,t)}{\partial t} = D_i^0 \frac{\partial^2 N_i^0(z,t)}{\partial z^2},$$

$$N_i^0(z,t)|_{t=0} = N_i^v, \quad N_i^0(z,t)|_{z \rightarrow \infty} = N_i^v, \quad \sum_{i,k} \frac{D_i^0}{V_m^k} \frac{\partial N_i^0(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (3.19)$$

где $i = A$ (тогда $k = \text{all}$) или $A^{Z_{A^+}}$ (при этом $k = \text{sol}$). Таким образом, модель **0** позволяет сформулировать условия реализации сугубо твердофазного диффузионного контроля, используемые при решении более сложных нестационарных задач в более сложных моделях. Иными словами, математическая база моделей **I-IV** построена в предположении, что процесс СР полностью контролируется диффузионным массопереносом в твердой фазе сплава.

При этом в рамках модели I, учитывающей скачкообразное адсорбционное изменение исходной концентрации от объемного значения N_A^v до $N_A^v \cdot \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}})$ на неподвижной плоской межфазной поверхности ($z = 0$), система уравнений (3.18) вырождается до:

$$\frac{\partial N_A^I(z,t)}{\partial t} = D_A^I \frac{\partial^2 N_A^I(z,t)}{\partial z^2},$$

$$N_A^I(z,t)|_{t=0} = N_A^v \left\{ 1 + \left[\Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) - 1 \right] \cdot \delta(z) \right\}, \quad N_A^I(z,t)|_{z \rightarrow \infty} = N_A^v. \quad (3.20)$$

При решении диффузионной задачи с учетом эффекта шероховатости в рамках модели II поверхность электрода моделировали с использованием гармонических (рис. 3.1 и 3.2) и фрактальных функций (рис. 1.7 и 3.3).

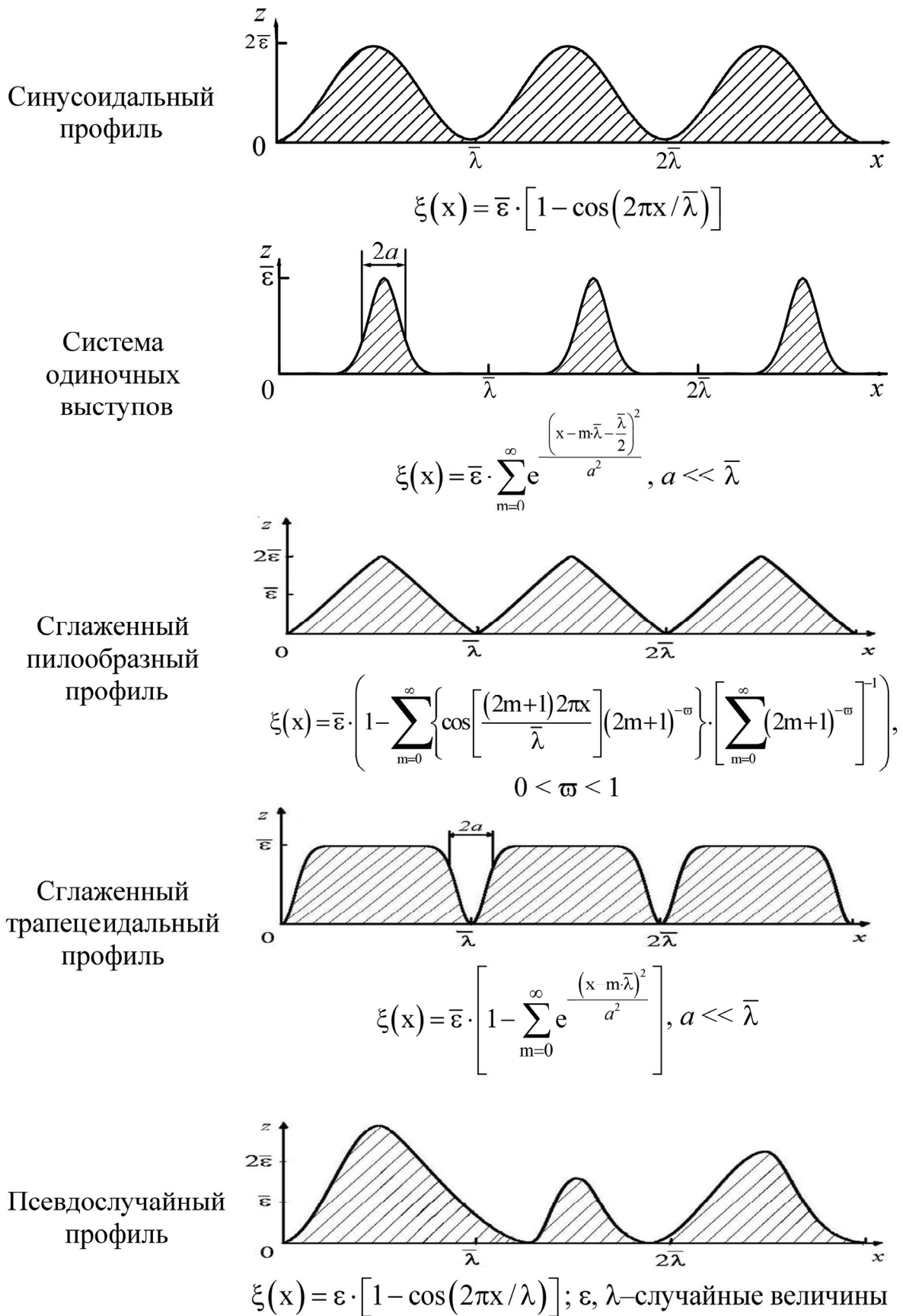


Рис. 3.1. Профили 2D-гофрированных электродных поверхностей, описываемых гармоническими функциями

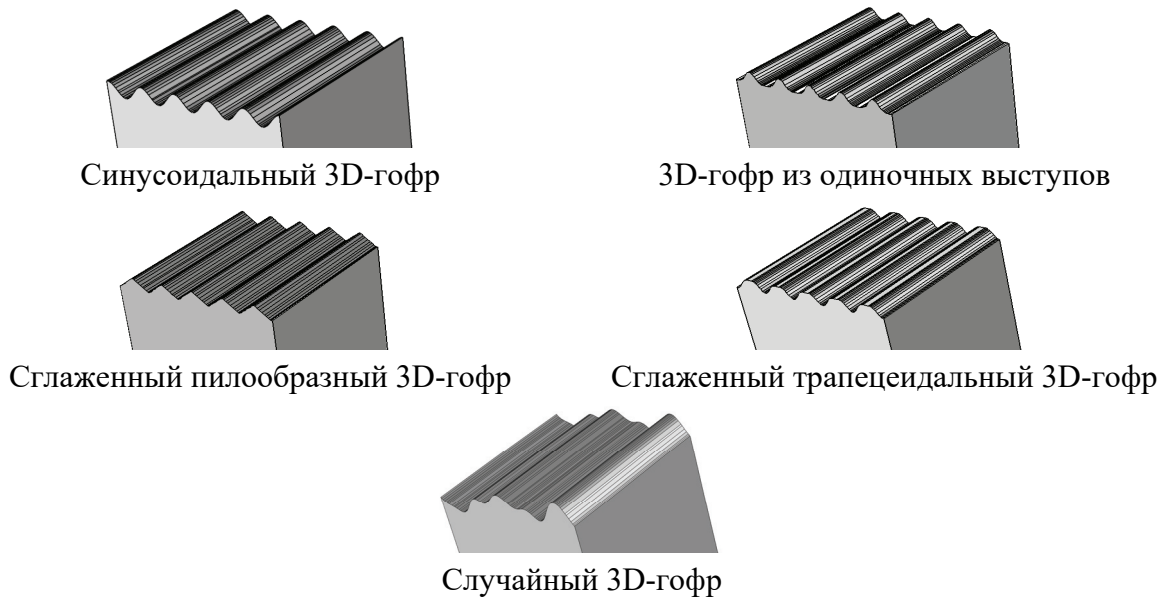


Рис. 3.2. Фрагменты 3D-гофрированных электродных поверхностей, описываемых гармоническими функциями

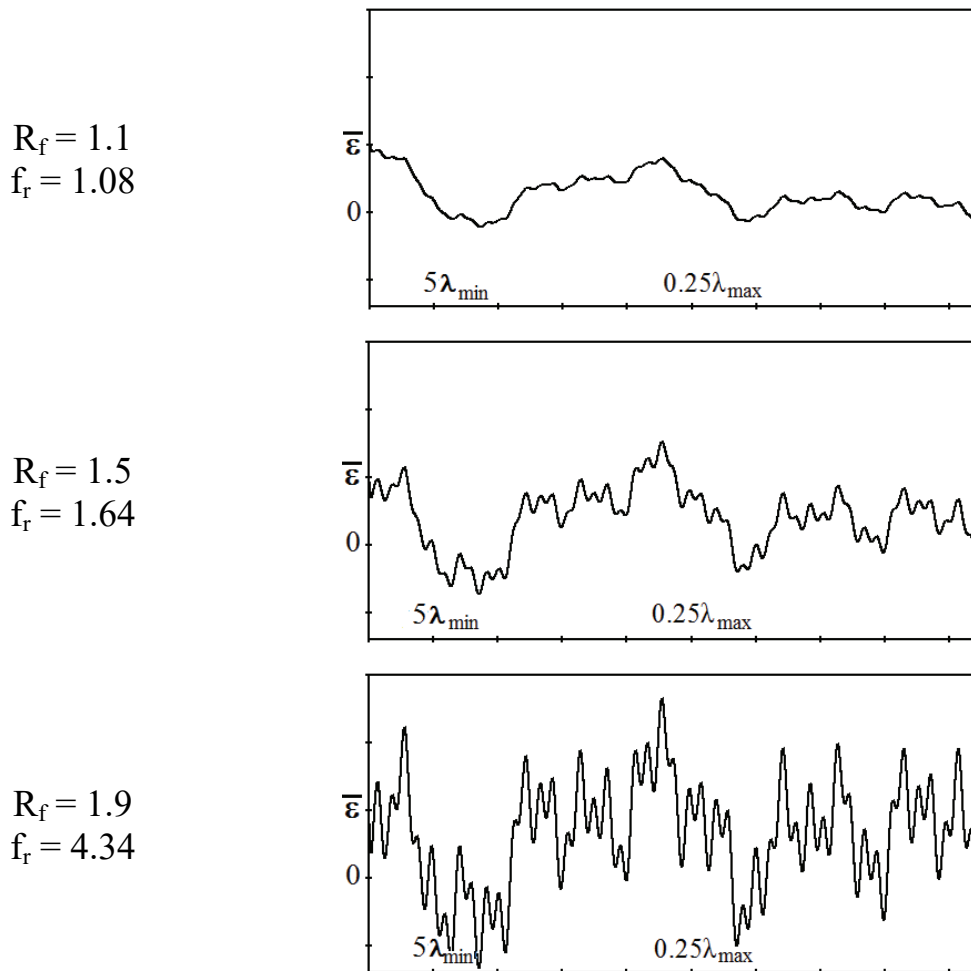


Рис. 3.3. Статистически шероховатые профили, сгенерированные с использованием случайной функции Вейерштасса-Мандельброта (1.15)

Они характеризуются периодическим повторением или случайным распределением (по координате x) гладких неровностей (впадин и выступов), при этом система уравнений (3.18) для рассматриваемых поверхностей принимает следующий вид:

$$\frac{\partial N_A^{\text{II}}(x, z, t)}{\partial t} = D_A^{\text{II}} \cdot \left(\frac{\partial^2 N_A^{\text{II}}(x, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N_A^{\text{II}}(x, z, t)}{\partial z^2} \right),$$

$$N_A^{\text{II}}(x, z, t) \Big|_{t=0} = N_A^{\text{v}} \{1 + (\phi_1' - 1) \cdot \delta[z - \xi(x)]\}, \quad N_A^{\text{II}}(x, z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_A^{\text{v}}. \quad (3.21)$$

Модель III учитывает эффект смещения шероховатой межфазной границы в рамках следующих допущений [21,50,122]:

– избирательное растворение бинарного сплава контролируется объемной взаимной диффузией компонентов, протекающей по вакансионному механизму;

– коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D} = D_{\square} N_{\square}$ не зависит от времени и концентраций компонентов. Это справедливо только в отсутствие стоков вакансий в диффузионной зоне сплава ($\sigma_{\square} = 0$), так как в таком случае концентрация точечных дефектов, образующихся в ходе селективного растворения, остается постоянной.

– диффузионный фронт $z_b(t)$ является плоским и смещается вдоль оси z с постоянной скоростью. Это отвечает двум асимптотическим ситуациям, когда толщина диффузионной зоны либо намного меньше, либо значительно больше, чем размер неровностей. Как следствие, эффект шероховатости является линейным, ибо приводит к пропорциональному росту величины потока, а потому проявляется в кинетике СР независимо от эффекта смещения межфазной границы. Для поиска концентрационного профиля электроотрицательного компонента в таком случае необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial N_A^{\text{III}}(z, t)}{\partial t} = \tilde{D}^{\text{III}} \frac{\partial^2 N_A^{\text{III}}(z, t)}{\partial z^2},$$

$$N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{t=0} = N_A^{\text{v}} \{1 + (\phi_1' - 1) \delta[z - z_b(t)]\},$$

$$N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_A^{\text{V}}, \quad N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = N_A^{\text{V}} \cdot \phi'_1 \cdot e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}, \quad (3.22)$$

$$v(t) = \tilde{D}^{\text{III}} \cdot \frac{\partial N_A^{\text{III}}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=z_b(t)}.$$

Здесь параметр

$$\tilde{D} = D_{AA} N_B^{\text{V}} + D_{BB} N_A^{\text{V}} \quad (3.23)$$

представляет собой коэффициент взаимной диффузии в условиях конвективного смещения кристаллической решетки.

Наконец, в **модели IV** учитывается эффективная работа стоков вакансий, в результате которой вакансионная подсистема в диффузионной зоне релаксирует к равновесному состоянию, так как концентрация точечных дефектов постепенно уменьшается во времени. В асимптотическом приближении о линейности эффекта шероховатости базовая система уравнений (3.18) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{\partial N_A^{\text{IV}}(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_A(z, t)}{\partial z},$$

$$N_A^{\text{IV}}(z, t) \Big|_{t=0} = N_A^{\text{V}} \{1 + (\phi'_1 - 1) \delta[z - z_b(t)]\}; \quad N_A^{\text{IV}}(z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = N_A^{\text{V}},$$

$$j_A(z, t) = j_A^{\text{diff}}(z, t) + v(z, t) \cdot N_A^{\text{IV}}(z, t); \quad v(z, t) = j_A(z, t) \Big|_{z=0} + j_{\square}^{\text{diff}}(z, t),$$

$$j_A^{\text{diff}}(z, t) = -D_{AA} \frac{\partial N_A^{\text{IV}}(z, t)}{\partial z} - D_{A\square} \frac{\partial N_A^{\text{IV}}(z, t)}{\partial z}, \quad (3.24)$$

$$j_{\square}^{\text{diff}}(z, t) = -D_{\square\square} \frac{\partial N_{\square}^{\text{IV}}(z, t)}{\partial z} + (D_{AA} - D_{BB}) \frac{\partial N_A^{\text{IV}}(z, t)}{\partial z},$$

$$\frac{\partial N_{\square}^{\text{IV}}(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\square}^{\text{diff}}(z, t)}{\partial z} + \sigma_{\square}(z, t); \quad N_{\square}^{\text{IV}}(z, t) \Big|_{t=0} = N_{\square}^{\text{eq}} + [N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \delta[z - z_b(t)].$$

Каждая из представленных систем уравнений должна быть дополнена граничным условием, позволяющим решить задачу по установлению зависимости нестационарного потока растворяющегося компонента А от времени, т.е. получению транзиента функции $J_A(t) = \iint_S j_A(x, y, z, t) \Big|_{z=\xi(x, y)} dS$.

Очевидно, эта функция сложным образом зависит от многих факторов – свойств сплава и раствора (коэффициент диффузии атомов, ионов и вакансий; эффективность стока вакансий; константа твердофазной адсорбции), особенностей переноса заряда на межфазной границе (плотность тока обмена, параметры двойного электрического слоя), а также морфологических характеристик электродной поверхности.

В то же время вид искомой функции $J_A(t)$, главным образом, определяется формой дополнительного граничного условия, когда заданы либо поток вещества на межфазной границе, либо его концентрация на поверхности раздела. При этом поверхностная концентрация может поддерживаться постоянной или контролируемо меняться во времени. Практическая реализация данных краевых задач при изучении кинетики электрохимических процессов осуществляется варьированием режимов растворения (табл. 3.2), при этом потоку J_A пропорциональна сила тока

$$I_A(t) = \frac{z_A F}{V_m^{\text{all}}} \cdot J_A(t), \quad (3.25)$$

которая и является основной искомой характеристикой при решении нестационарных диффузионно-кинетических задач. Знание $I_A(t)$, в том числе, позволяет корректно сформулировать диагностические критерии твердофазной диффузионной кинетики СР гомогенного сплава.

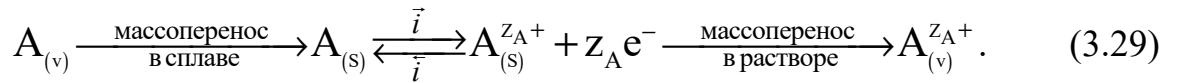
Таблица 3.2

Дополнительное граничное условие диффузионной задачи

Режим растворения	Метод исследований	Граничное условие в общем виде
потенциостатический $E = \text{const}$	хроноамперометрия	$N_i _s = \text{const} \quad (3.26)$
потенциодинамический $E = E(0) + vt$	вольтамперометрия	$N_i _s = N_i^v \cdot e^{\frac{z_A F}{RT}[E(t)-E(0)]} \quad (3.27)$
гальваностатический $I = \text{const}$	хронопотенциометрия	$j_i _s = \text{const} \quad (3.28)$

3.2. Потенциостатический режим растворения

В рамках **модели 0** принимается во внимание смешанный электрохимически-диффузионный характер кинетических затруднений процесса СР и условие непрерывности массопотока на межфазной границе сплав/раствор. При этом, однако, не учитываются твердофазно-адсорбционные процессы в поверхностном слое сплава, шероховатость его поверхности и взаимодиффузионный характер массопереноса в твердой фазе. В схему процесса вовлекаются только атомы электроотрицательного компонента:



Предполагается, что скорости стадий массопереноса в сплаве и растворе, а также разряда (\bar{i}) и ионизации (\bar{i}) сопоставимы. Поэтому транзистент парциального тока анодного растворения металла А с поверхности электрода геометрической площадью S_g подчиняется уравнению квазиобратимого процесса [114,464]:

$$I_A(t) = (\bar{i} - \bar{i}) S_g = i_0 S_g \left[\frac{N_A(z,t)|_{z=0}}{N_A^v} e^{\frac{\beta z_A F}{RT} \eta} - \frac{N_{A^{z_A+}}(z,t)|_{z=0}}{N_{A^{z_A+}}^v} e^{-\frac{(1-\beta) z_A F}{RT} \eta} \right]. \quad (3.30)$$

Здесь i_0 и β – плотность тока обмена и анодный коэффициент стадии переноса заряда соответственно, η – перенапряжение ($\eta = \text{const}$). Кроме того, $I_A(t)$ зависит от поверхностных концентраций атомов А и катионов A^{z_A+} , которые находим решением системы уравнений (3.19).

Используя интегральное преобразование Лапласа-Карсона [224,225], а также сочетая условие непрерывности массопотока на межфазной границе в системе (3.19) с формулой (3.30) при $\eta = \text{const}$, получили выражения для концентрационного поля и хроноамперограммы А,В-сплава [465], справедливые в рамках потенциостатической модели **0**:

$$N_A^0(z,t) = N_A^v - N_A^v \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right) \left\{ \text{erfc} \left(z / 2 (D_A^0)^{1/2} t^{1/2} \right) - \right. \\ \left. - \exp \left[-zh \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right) / (D_A^0)^{1/2} + \left[h^2 t \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right)^2 \right] \right] \right\}. \quad (3.31)$$

$$\cdot \operatorname{erfc} \left[-z/2(D_A^0)^{1/2} t^{1/2} + h \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right) t^{1/2} \right] \Big/ \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right),$$

$$I_A^0(t) = i_0 S_g \left[e^{\frac{\beta z_A F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\beta) z_A F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{h^2 t \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right)^2} \cdot \operatorname{erfc} \left[h t^{1/2} \left(1 + e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} / \Lambda \right) \right]. \quad (3.32)$$

Здесь параметры

$$h = \frac{i_0 e^{\frac{\beta z_A F}{RT} \eta} V_m^{\text{all}}}{z_A F (D_A^0)^{1/2} N_A^v}, \quad (3.33) \quad \Lambda = \frac{V_m^{\text{all}} (D_{A^{z_A^+}}^0)^{1/2} N_{A^{z_A^+}}^v}{V_m^{\text{sol}} (D_A^0)^{1/2} N_A^v}. \quad (3.34)$$

При одновременном выполнении условий сугубо твердофазного диффузионного контроля

$$h t^{1/2} \gg 1; \Lambda \gg 1 \quad (3.35)$$

выражения (3.31) и (3.32) переходят в известные соотношения Коттреля

$$N_A^0(z, t) = N_A^v \left\{ 1 - \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] \cdot e^{-\frac{z}{\pi^{1/2} (D_A^0)^{1/2} t^{1/2}}} \right\}, \quad (3.36)$$

$$I_A^0(t) = \frac{z_A F N_A^v (D_A^0)^{1/2} S_g}{V_m^{\text{all}} \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right]. \quad (3.37)$$

Эффективную толщину диффузионной зоны в сплаве можно получить, приближенно полагая линейным профиль концентрации компонента А по оси z:

$$\delta_{\text{all}}^0(t) = \frac{N_A^v - N_A^0(z, t)|_{z=0}}{\partial N_A^0(z, t) / \partial z|_{z=0}}, \quad (3.38) \quad \delta_{\text{all}}^0(t) = \pi^{1/2} (D_A^0)^{1/2} t^{1/2}. \quad (3.39)$$

Таким образом, при относительно высоком перенапряжении анодной реакции твердофазно-диффузионный режим избирательного растворения, по существу, не осложняется жидкофазно-диффузионной и электрохимической стадиями, если высока плотность тока обмена стадии перехода заряда, а в растворе электролита имеется достаточное количество ионов $A^{z_A^+}$. При этом транзистенты тока $I_A(t)$, полученные в растворе с разной концентрацией $A^{z_A^+}$, но при одинаковом η , должны совпадать, а по их наклону в $I_A, t^{-1/2}$ -координатах можно определить коэффициент твердофазной диффузии D_A^0 .

Отметим, что в случае

$$ht^{1/2} \gg 1, \Lambda \ll 1 \quad (3.40)$$

формула (3.32) трансформируется уже в уравнение анодной хроноамперограммы металла А, растворяющегося в режиме жидкофазной диффузионной кинетики:

$$I_A(t) = \frac{z_A F c_{A^{z_A+}}^v (D_{A^{z_A+}}^0)^{1/2} S_g}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[e^{\frac{z_A F}{RT} \eta} - 1 \right]. \quad (3.41)$$

Здесь $c_{A^{z_A+}}^v = N_{A^{z_A+}}^v / V_m^{\text{sol}}$ – объемная молярная концентрация ионов A^{z_A+} в растворе. Условия (3.40) справедливы лишь при исчезающе малом содержании A^{z_A+} в растворе электролита и для легкоплавких сплавов, в которых высока диффузионная подвижность D_A .

Система уравнений (3.20) в рамках **модели I** и потенциостатического режима поляризации дополняется условием типа (3.26):

$$N_A^I(z, t) \Big|_{z=0} = N_A^v \cdot \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) \cdot e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} = \text{const}. \quad (3.42)$$

Учитывая, что парциальная сила анодного тока ионизации металла А пропорциональна его твердофазному диффузионному потоку, и преобразуя систему уравнений (3.20) по Лапласу-Карсону, получили изображения для концентрации и силы тока, обратное преобразование которых приводит к модифицированным соотношениям Коттреля [466]:

$$N_A^I(z, t) = N_A^v \cdot \left[1 + \left(\Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) - 1 \right) \delta(z) - \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] e^{-\frac{z}{(\pi D_A^I t)^{1/2}}} \right], \quad (3.43)$$

$$I_A^I(t) = \frac{z_A F N_A^v (D_A^I)^{1/2} S_g}{V_m^{\text{all}} \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] \cdot \phi_I'. \quad (3.44)$$

Фигурирующая в них функция

$$\phi_I' = \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) \quad (3.45)$$

ответственна за вклад эффекта сегрегации в значение силы парциального тока CP .

Как и ранее, эффективную толщину твердофазной диффузионной зоны можно оценить по (3.38):

$$\delta_{\text{all}}^I(t) = \left(1 - \phi'_I e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right) \cdot \left[\phi'_I \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)\right]^{-1} \cdot (\pi D_A^I t)^{1/2}. \quad (3.46)$$

Сопоставление (3.37) и (3.44) показывает, что если не учтены сегрегационные изменения в поверхностном слое сплава, то значение коэффициента диффузии D_A^0 , найденное по хроноамперограмме с использованием классического уравнения Коттреля, оказывается заниженным (когда $\phi'_I < 1$) или завышенным (когда $\phi'_I > 1$) в $\phi'_I{}^2$ раз по сравнению с D_A^I :

$$D_A^I = D_A^0 \cdot (\phi'_I)^{-2}. \quad (3.47)$$

В значении толщины диффузионной зоны (3.46) эффект твердофазной адсорбции проявляется более сложным образом, так как зависит не только от функции твердофазной адсорбции ϕ'_I , но и от перенапряжения. Однако если $T = 298$ К и $z_A = 1$, то при $\eta \geq 0.15$ В вклад перенапряжения пренебрежимо мал и не превышает 0.2% не только в значении $\delta_{\text{all}}(t)$, но и силы тока $I_A(t)$.

При решении диффузионной задачи с учетом эффекта шероховатости в рамках **модели II** также учитывали условие (3.26), согласно которому неизменна средняя поверхностная концентрация компонента А:

$$N_A^{\text{II}}(t)|_s = N_A^v \cdot \phi'_I \cdot e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} = \text{const}. \quad (3.48)$$

Учитывая равномерное пространственное распределение неровностей с периодическим либо гауссовым разбросом их по размерам, а также применяя интегральное преобразование Лапласа-Карсона, методами разделения переменных [467] и возмущений [468] получили изображение, а затем и оригинал силы тока в рамках допущений модели **II**:

$$I_A^{\text{II}}(t) = \frac{z_A F N_A^v (D_A^{\text{II}})^{1/2} S_g}{V_m^{\text{all}} \pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right] \cdot \phi'_I \cdot \phi'_{\text{II}}(t). \quad (3.49)$$

Здесь функция

$$\varphi'_{II}(t) = 1 + (f_r - 1)e^{-M' \frac{D_A^H t}{\lambda^2}} \quad (3.50)$$

включает аппроксимационный коэффициент M' (табл. 3.3). Аналогичное выражение (3.49) для хроноамперограммы электрода с гармонической 2D- и 3D-шероховатостью получено также численным методом конечных элементов [469,470].

Таблица 3.3

Параметр M' , найденный на базе аналитического (числитель) и численного (знаменатель) решения диффузионной задачи

Тип 2D-профиля поверхности	f_r				
	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0
Синусоидальный	20/20	32/19	54/19	84/19	296/19
Сглаженный пилообразный	12/28	10/28	13/27	22/26	343/26
Система одиночных выступов	4.3/35	6.0/35	24/35	59/35	363/35
Сглаженный трапецеидальный	16/12	22/11	42/11	75/10	112/10
Случайный	19/10	34/10	60/11	95/12	337/9

Можно показать, что токовые транзистенты селективного растворения, протекающего в твердофазном диффузионном режиме, рассчитанные в рамках моделей **0**, **I** и **II**, связаны между собой мультипликативными соотношениями

$$I_A^{II}(t) = I_A^I(t) \cdot \varphi'_{II}(t) = I_A^0(t) \cdot \varphi'_I \cdot \varphi'_{II}(t). \quad (3.50a)$$

Из этой формулы следует важный вывод: эффекты твердофазной адсорбции и шероховатости в скорости диффузионно-контролируемого процесса СР бинарного сплава проявляются независимо через функции φ'_I и $\varphi'_{II}(t)$.

Толщина диффузионной зоны в сплаве может быть рассчитана, как и в моделях **0** и **I**, в приближении линейности диффузионного фронта. В то же время теперь в расчете следует использовать среднюю поверхностную концентрацию и среднюю производную от концентрации по нормали к межфазной границе:

$$\delta_{all}(t) = \frac{N_A^v - N_A(t)|_s}{\partial N_A(t)/\partial \vec{n}|_s}, \quad (3.51)$$

$$\delta_{all}^{II}(t) = \left(1 - \varphi'_I e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right) \cdot \left[\varphi'_I \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)\right]^{-1} \cdot \left[\varphi'_{II}(t)\right]^{-1} \cdot (\pi D_A^H t)^{1/2}. \quad (3.52)$$

Значения $\delta_{all}(t)$, найденные в моделях **0-II**, связаны между собой:

$$\delta_{\text{all}}^{\text{II}}(t) = [\varphi'_{\text{II}}(t)]^{-1} \delta_{\text{all}}^{\text{I}}(t) = \left(1 - \varphi'_1 e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right) \left[\varphi'_1 \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)\right]^{-1} [\varphi'_{\text{II}}(t)]^{-1} \delta_{\text{all}}^0(t).$$

Функция $\varphi'_{\text{II}}(t)$ отвечает за эффект шероховатости поверхности в потенциостатическом транзиенте силы тока селективного растворения бинарного сплава. Рис. 3.4 и 3.5 показывают зависимость $\varphi'_{\text{II}}(t)$ от времени для различных факторов шероховатости и типов 2D-гофрированной поверхности соответственно.

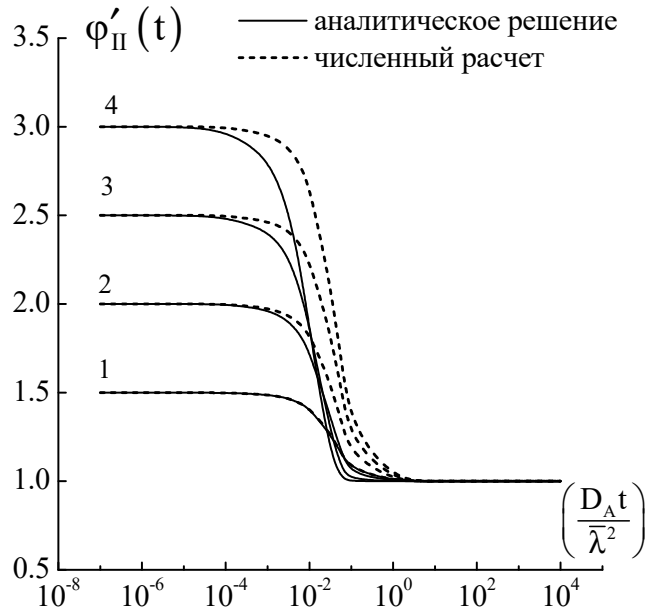


Рис. 3.4. Транзиенты функции шероховатости $\varphi'_{\text{II}}(t)$ для электродов с 2D-гофрированной синусоидальной поверхностью с различным значением $f_r=1.5$ (1); 2.0 (2); 2.5 (3); 3.0 (4)

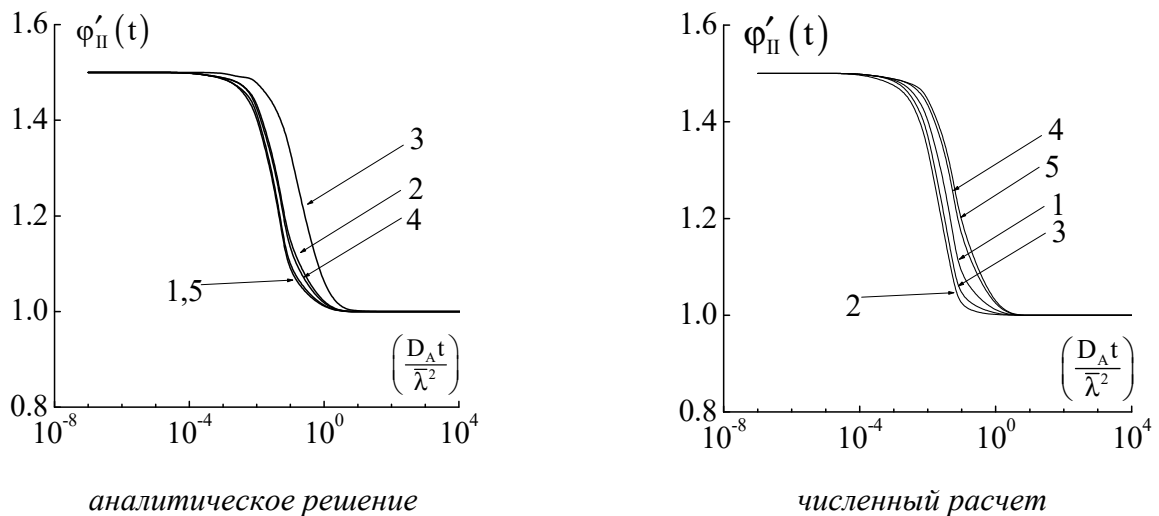


Рис. 3.5. Транзиенты функции шероховатости $\varphi'_{\text{II}}(t)$ при $f_r = 1.5$ для поверхности разного 2D-гофрированного профиля: 1) синусоидального; 2) системы одиночных выступов; 3) пилообразного; 4) трапецеидального; 5) случайного

Анализ рис. 3.4 приводит к выводу, что f_r оказывает сильное влияние на функцию $\phi'_{II}(t)$. В области относительно малых времен, когда $\delta_{all}(t) \ll \bar{\lambda}$, функция шероховатости равна фактору шероховатости. Если же $\delta_{all}(t)$ намного превышает $\bar{\lambda}$, она стремится к единице. Иными словами, токи и толщины диффузионных слоев для электродов с идеально гладкой и шероховатой поверхностями соотносятся между собой согласно следующим асимптотическим выражениям:

$$I_A^{II}(t) = I_A^I(t) \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2; \end{cases} \quad (3.53a) \quad \delta_{all}^{II}(t) = \delta_{all}^I(t) \cdot \begin{cases} (f_r)^{-1}, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.53b)$$

Как следствие, коэффициенты диффузии в модели II могут быть рассчитаны с использованием D_{all}^I по соотношению:

$$D_{all}^{II} = D_{all}^I \cdot \begin{cases} (f_r)^{-2}, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.53b)$$

В формулах (3.53а-в) характеристичные времена t_1 и t_2 являются пограничными для зоны нелинейной зависимости функции $\phi'_{II}(t)$ от t . Им отвечают относительные временные параметры, соответствующие 1%-му отклонению $\phi'_{II}(t)$ от предельных значений:

$$t_1 \frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.99f_r - 1}{f_r - 1}, \quad (3.54) \quad t_2 \frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.01}{f_r - 1}. \quad (3.55)$$

Таким образом, границы переходной области для электрода с гармонической шероховатостью определяются значениями коэффициента диффузии и среднего расстояния между неровностями. Тип гофрированного профиля проявляется в значениях t_1 и t_2 лишь через коэффициент M' . В то же время данные табл. 3.3 и рис. 3.5 позволяют заключить, что M' , а следовательно, и вид транзientа функции $\phi'_{II}(t)$, очень слабо зависят от геометрических особенностей неровности. В свою очередь, отношение t_1/t_2 , которое характеризует протяженность области нелинейного спада функции $\phi'_{II}(t)$ во времени, определяется лишь фактором шероховатости, но не зависит от расстояния между неровностями, их геометрической

формы, а также от коэффициента диффузии. Вследствие этого для расчета безразмерных параметров $t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$ и $t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$ (табл. 3.4) использованы значения M' , усредненные для разных типов профиля поверхности.

Таблица 3.4

Относительные временные границы области изменения функции $\phi_{II}'(t)$, рассчитанные для гофрированных гармонических поверхностей

f_r	Параметр	Аналитическое решение	Численное решение	
		2D-гофр	2D-гофр	3D-гофр
1.5	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.28	0.16	0.16
2.0	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.22	0.20	0.20
3.0	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.08	0.23	0.23

Основываясь на уравнениях (3.49) и (3.50), а также используя данные табл. 3.3, рассчитали токовые транзисты А,В-сплава [465]. Независимо от заданных значений морфологических ($S_g; \bar{\lambda}$), диффузионно-кинетических ($D_A; \eta; z_A$) и концентрационных ($N_A^v; \phi_I'; V_m^{\text{all}}$) характеристик сплавной системы форма зависимости силы тока $I_A^{\text{II}}(t)$ от времени определяется безразмерной функцией

$$Y_A^{\text{II}}(D_A^{\text{II}} t / \bar{\lambda}^2) = \frac{I_A^{\text{II}}(t) V_m^{\text{all}} \pi^{1/2} \bar{\lambda}}{z_A F N_A^v D_A^{\text{II}} S_g (1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}) \phi_I'} \equiv \frac{\phi_{II}'(D_A^{\text{II}} t / \bar{\lambda}^2)}{(D_A^{\text{II}} t / \bar{\lambda}^2)^{1/2}}. \quad (3.56)$$

В связи с этим расчетные хроноамперограммы приведены на рис. 3.6 в нормированном виде: по оси ординат отложены значения функции Y_A^{II} , а по оси абсцисс - параметр $(D_A^{\text{II}} t / \bar{\lambda}^2)^{-1/2}$. Пользуясь (3.56) и данными рис. 3.6, можно найти значения силы тока и построить реальную хроноамперограмму шероховатого сплавного электрода для любых заданных значений $S_g, \bar{\lambda}, D_A, \eta, z_A, N_A^v, \phi_I'$ и V_m^{all} .

Рис. 3.6 показывает, что в рамках модели II хроноамперограмма может быть разделена на три зоны. В области R_1 относительно малых времен (при $t \leq t_1$) наблюдается совпадение с хроноамперограммой, отвечающей идеально гладкому

электроду, площадь поверхности которого, однако, равна истинной $S = S_g f_r$. Напротив, в области R_3 , когда $t \geq t_2$, совпадают I, t -кривые для шероховатого ($f_r > 1$) и гладкого ($f_r = 1$) электродов, т.е. сила тока зависит теперь лишь от геометрической площади поверхности S_g , несмотря на ее шероховатость.

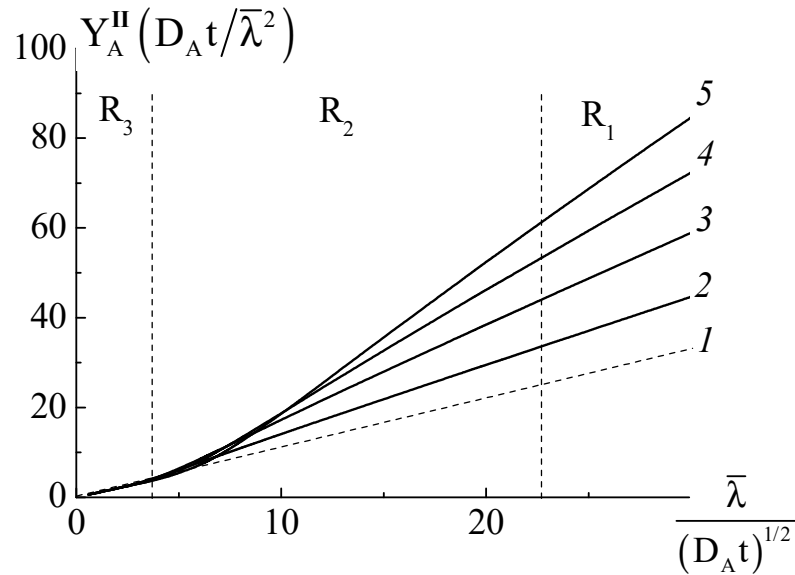


Рис. 3.6. Нормированные хроноамперограммы СР бинарного сплава, рассчитанные аналитически в рамках модели II при разных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.0$ (1); 1.5 (2); 2.0 (3); 2.5 (4); 3.0 (5) синусоидальной 2D-гофрированной поверхности

Переходная, нелинейная область R_2 ограничена временами t_1 и t_2 , удовлетворяющими уравнениям (3.54) и (3.55). В общем случае сила тока пропорциональна площади фронта диффузии, изменяющейся во времени по формуле:

$$S^{\text{diff}}(t) = S_g \cdot \varphi'_{\text{II}}(t) = S_g \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.57)$$

Данные, найденные численно [469,470], соответствуют выводам аналитического решения. Хроноамперограммы диффузионно-контролируемого СР бинарного сплава, полученные методом конечных элементов, показаны на рис. 3.7 в безразмерном виде. По форме они совпадают с кривыми спада тока, найденными аналитически. Так, при относительно малых временах, когда $\bar{\lambda} / (D_A t)^{1/2} \gg 1$, ток сильно зависит от фактора шероховатости, а кривая спада линейзуется в котрелевых координатах. При условии $\bar{\lambda} / (D_A t)^{1/2} \leq 1$ хроноамперограмма также спрямляется в $I_A, t^{-1/2}$ -координатах, однако сила тока уже индифферентна к изме-

нению f_r . Отметим, что результаты 2D- и 3D-расчетов для однотипных гофрированных профилей, как и следовало ожидать, полностью идентичны.

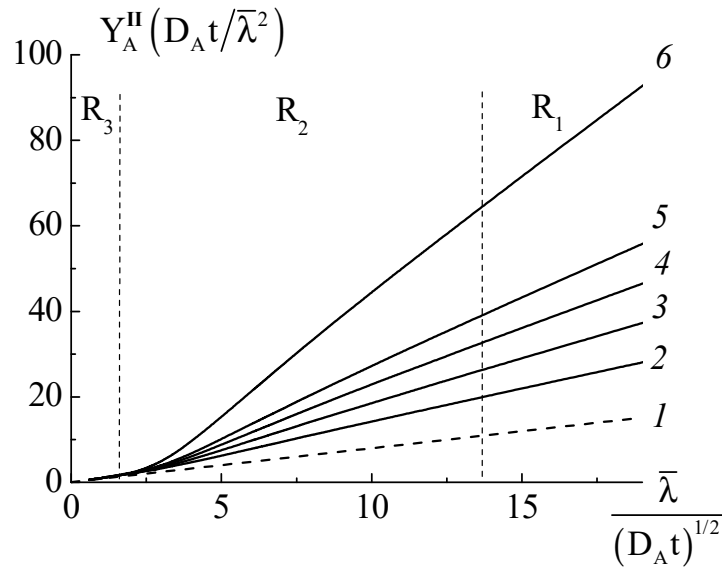


Рис. 3.7. Кривые спада тока избирательного растворения А,В-сплава, найденные численным методом конечно-элементного анализа в рамках модели II при разных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.0$ (1); 1.5 (2); 2.0 (3); 2.5 (4); 3.0 (5); 5.0 (6) синусоидально 2D- и 3D-гофрированной поверхности

Преимуществом численного моделирования является возможность визуализации концентрационного поля электроотрицательного компонента в приповерхностном пространстве в разные моменты времени, отвечающие зонам R_1 , R_2 и R_3 . Результаты такой визуализации представлены на рис. 3.8-3.10 в виде карт распределения безразмерной концентрации $N_A^II(x, z, y, t) / N_A^V$ от безразмерных координат $x/\bar{\lambda}$, $y/\bar{\lambda}$, $z/\bar{\lambda}$ при разных значениях параметра $\bar{\lambda} / (D_A t)^{1/2}$ [465]. Анализ этих карт позволяет описать формирование кривой спада тока, нелинейной в коттрелевых координатах, анализируя соотношение между средним размером неровностей $\bar{\lambda}$ гармонически шероховатой поверхности и толщиной диффузионной зоны δ .

При относительно малых временах, т.е. высоком значении параметра $\bar{\lambda} / (D_A t)^{1/2}$, диффузионный фронт по форме идентичен профилю шероховатой электродной поверхности. Именно поэтому средний нормальный поток растворяющегося металла, а также сила тока прямо пропорциональны фактору шероховатости и истинной площади поверхности раздела фаз.

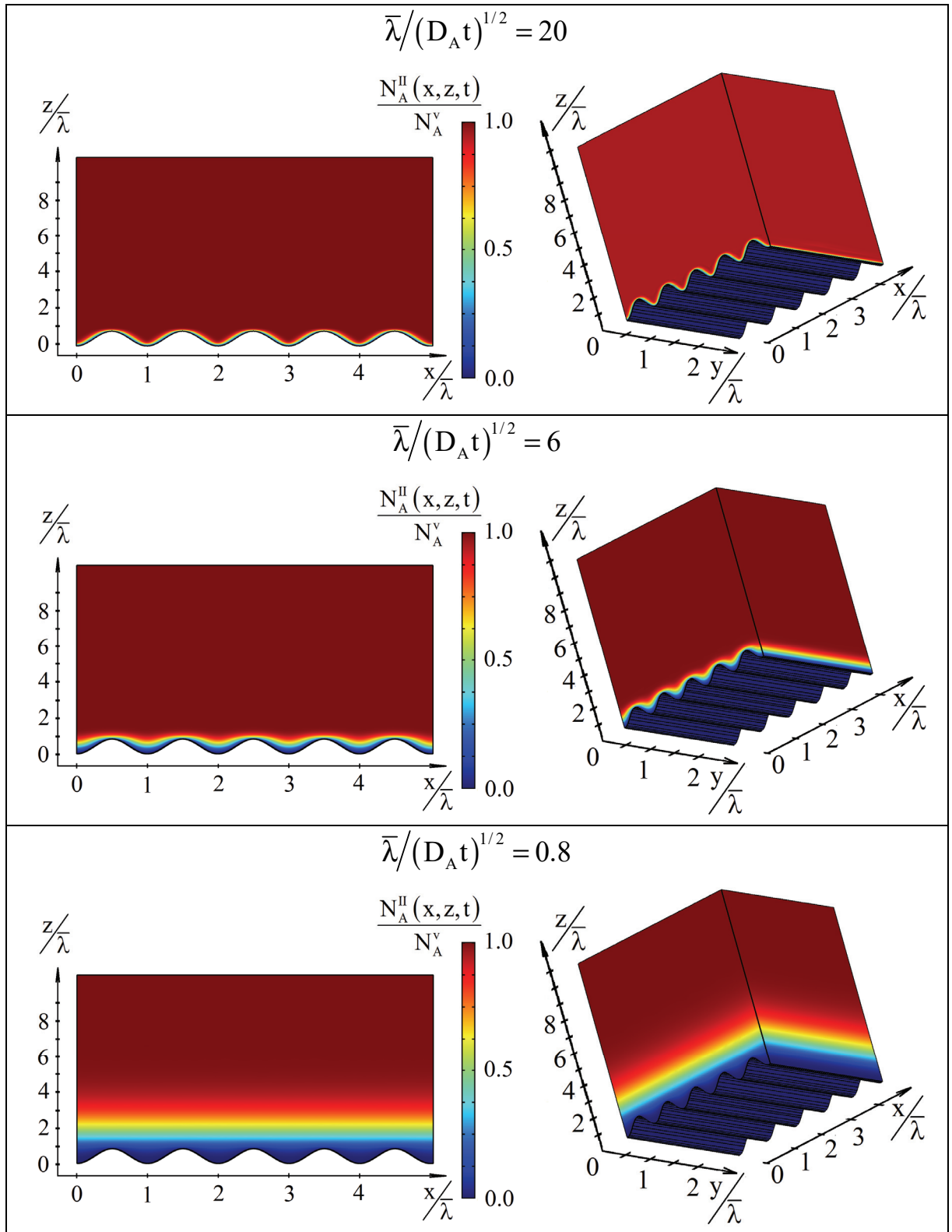


Рис. 3.8. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи *синусоидально* 2D- и 3D-гофрированной поверхности ($f_r = 2.0$) в ходе потенциостатического СР при разном значении безразмерного параметра $\bar{\lambda}/(D_A t)^{1/2}$

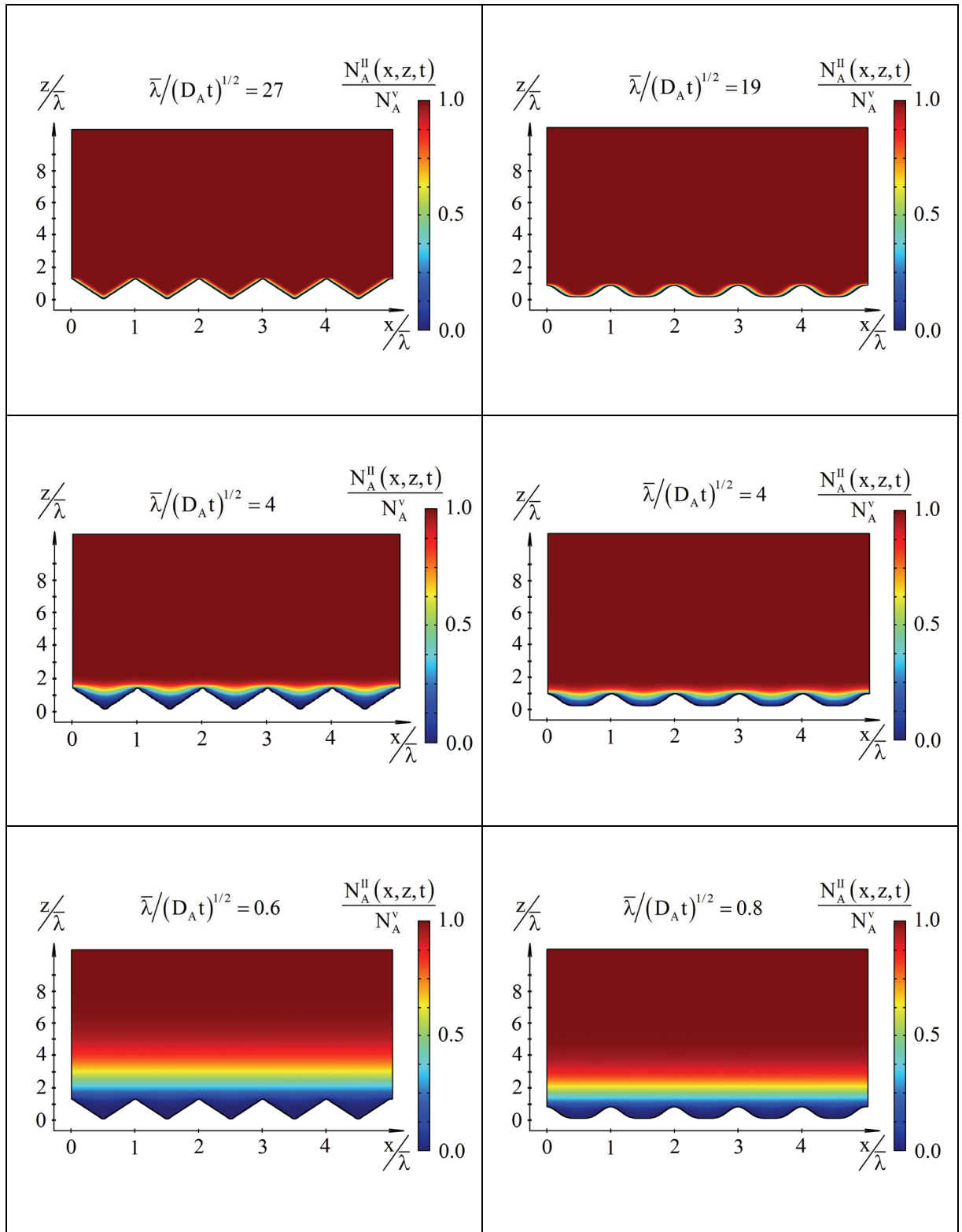


Рис. 3.9. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи пилообразной ($f_r = 3.0$) и трапецидальной ($f_r = 2.0$) 2D-гофрированных поверхностей в ходе потенциостатического СР при разном значении безразмерного параметра $\bar{\lambda}/(D_A t)^{1/2}$

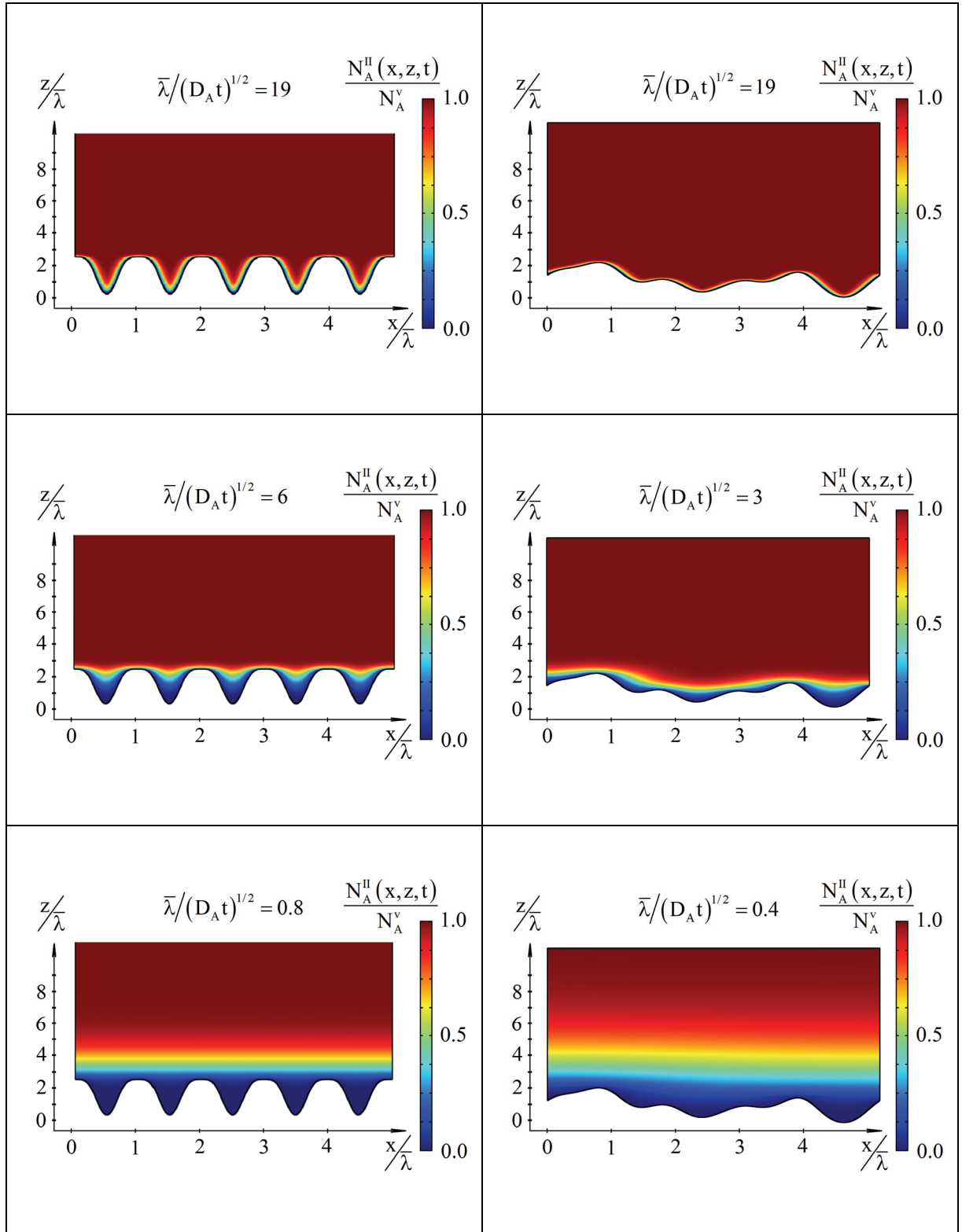


Рис. 3.10. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи 2D-гофрированной поверхности с выступами ($f_r = 5.0$) и случайной поверхности ($f_r = 2.0$) в ходе потенциостатического СР при разном значении безразмерного параметра $\bar{\lambda}/(D_A t)^{1/2}$

При относительно больших временах, т.е. низком значении параметра $\bar{\lambda}/(D_A t)^{1/2}$, расстояние между неровностями сравнительно меньше толщины диффузионного слоя, а потому рельеф фронта диффузии становится плоским, ибо оказывается нечувствителен к неровностям. Очевидно, что в таком случае сила тока будет пропорциональна геометрической, а не истинной площади электрода.

В промежуточной ситуации амплитуда искаженного профиля диффузионного фронта площадью $S^{\text{diff}}(t)$ постепенно снижается во времени, а поток атомов металла A по нормали к шероховатой поверхности нелинейно зависит от f_r .

При неизменных f_r и $\bar{\lambda}$ переходная зона проявляется все позже, если снижается коэффициент диффузии D_A . Для хроноамперометрии твердых металлических растворов это особенно важно, если СР контролируется твердофазной диффузией атомов A . Действительно, в таком случае $D_A = 10^{-15} \div 10^{-20}$ см²/с, а потому параметр $t_1 \sim 10^4 \div 10^9$ с при $f_r \sim 2$ и $\bar{\lambda} \sim 1$ мкм. Согласно (3.53в) эффект шероховатости может быть количественно учтен простейшим способом по формуле $D_A^{\text{II}} = D_A^{\text{I}} (f_r)^{-2}$, ибо функция $\phi'_{\text{II}}(t)$ равна фактору шероховатости в очень широком интервале времени, который гарантированно превышает период регистрации хроноамперограммы. В то же время параметр t_1 сильно зависит и от тангенциального размера неровностей. К примеру, если $\bar{\lambda} \sim 1$ нм, то в тех же условиях значение $t_1 \sim 10^{-2} \div 10^3$ с, и в случае относительно высокой атомарной диффузионной подвижности $D_A \sim 10^{-15} \div 10^{-17}$ см²/с регистрация всей кривой спада тока либо ее части осуществляется уже в переходной области, что существенно осложняет учет шероховатости электрода. Таким образом, необходима предварительная, пусть даже приблизительная, оценка как фактора шероховатости, так и расстояния между неровностями и коэффициента диффузии.

Порядок величины коэффициента диффузии D_A наиболее просто оценить по соотношениям (3.37) и (3.47), найденным в рамках моделей **0** и **I** в приближении $f_r = 1$. Для оценки параметра $\bar{\lambda}$ можно использовать значение f_r , которое связано с $\bar{\lambda}$ и $\bar{\epsilon}$ через функцию поверхностного профиля $\xi(x)$ [229]:

$$f_r = x_0^{-1} \int_0^{x_0} \left[1 + (d\xi(x)/dx)^2 \right]^{1/2} dx. \quad (3.58)$$

Здесь x_0 - ширина электрода. Например, для поверхности синусоидального профиля

$$f_r = \left(1 + 4\pi^2 \bar{\varepsilon}^2 / \bar{\lambda}^2 \right)^{1/2} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\Gamma(k-1/2)(2k)! / \Gamma(-1/2)(2^k k!)^2 \right] \left(1 + \bar{\lambda}^2 / 4\pi^2 \bar{\varepsilon}^2 \right)^{-k}, \quad (3.59)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция [223]. Если $\bar{\varepsilon} \ll \bar{\lambda}$, то соотношение (3.59) упрощается:

$$f_r \approx \left(1 + 4\pi^2 \bar{\varepsilon}^2 / \bar{\lambda}^2 \right)^{1/2}. \quad (3.60)$$

Наряду с качественной аналогией результатов аналитического и численного вариантов решения диффузионной задачи в рамках модели **II** обнаружено и их весьма удовлетворительное количественное соответствие. Действительно, кривая спада тока избирательного растворения, моделируемого численно, удовлетворительно описывается соотношением (3.49), полученного аналитически. Нелинейной аппроксимацией результатов конечно-элементного анализа найдены значения параметра M' (табл. 3.3) для гармонических поверхностей, при этом коэффициент корреляции составил не менее 0.9991.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения M' , найденные численно [470], почти не зависят от f_r , тогда как согласно аналитическому решению M' заметно меняется при варьировании фактора шероховатости f_r . К тому же параметры M' , найденные различными методами для $f_r = \text{const}$, совпадают лишь для синусоидального гофра при $f_r \leq 1.5$. В случае других геометрий, а также с ростом фактора шероховатости различие заметно увеличивается и достигает не менее чем десятикратной величины для $f_r = 5$ (табл. 3.3). Вследствие этого смещаются расчетные границы области нелинейного спада функции шероховатости во времени (рис. 3.4). Вероятнее всего, аналитическое и численное решения расходятся из-за ограничений методов возмущений и разделения переменных весьма малыми колебаниями профиля поверхности. Численное решение дает корректный результат в широком интервале f_r , ибо лишено этих ограничений.

Возможности численного конечно-элементного моделирования использованы также при решении диффузионной задачи для более реалистичных, нежели гофрированная поверхность – фрактальных и статистически шероховатых [465].

Фрактальные профили формировали с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса (1.14), а также диапазонно ограниченной случайной фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта (1.15). Некоторые модельные профили, построенные для разных значений фрактальной размерности R_f , приведены на рис. 1.7 и 3.3.

Концентрационное поле электроотрицательного компонента А,В-сплава, формирующееся при его селективном растворении с поверхности фрактального и стохастически неровного профиля, численно найденное и визуализированное в пакете конечно-элементного анализа Comsol Multiphysics, показано на рис. 3.11 и 3.12. Видно, что диффузионный фронт, как и в случае гармонических поверхностей, описываемых простыми геометрическими формами, при относительно малых временах повторяет профиль электрода. В области больших времен диффузионная зона становится плоской. Такое изменение формы диффузионного фронта находит четкое отражение в зависимости функции шероховатости от времени (рис. 3.13 и 3.14), которая, как и ранее, меняется от f_r до единицы.

Однако по сравнению с простыми гармоническими профилями, в случае фрактальной и статистически шероховатой поверхности наблюдается существенное уширение временного окна нелинейного изменения $\phi'_{II}(t)$. Кроме того, в переходной зоне наблюдается несколько участков замедления спада функции шероховатости во времени (показаны стрелками на рис. 3.13).

Как следствие, зависимость функции шероховатости от времени для фрактальной поверхности Вейерштрасса не удастся сколь-либо удовлетворительно аппроксимировать уравнением (3.50), подразумевающим достаточно резкий переход $\phi'_{II}(t)$ от f_r до единицы.

Учитывая, что уширение переходной зоны заметно возрастает с ростом числа гармоник Ω в функциях Вейерштрасса (1.14) и (1.15), его можно объяснить по-

степенным геометрическим масштабированием диффузионной зоны, фронт которой проявляет фрактальные свойства.

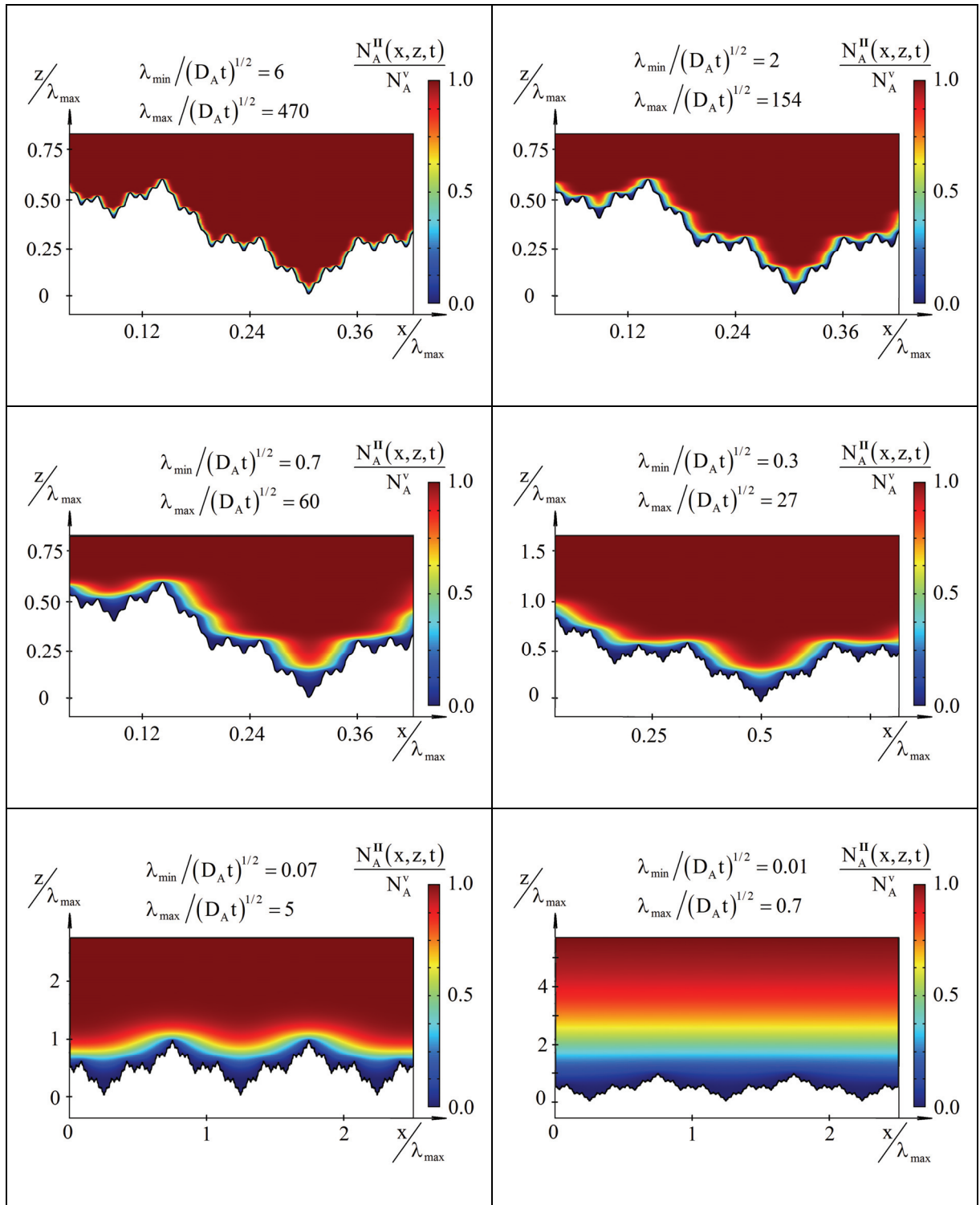


Рис. 3.11. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи электродной поверхности, моделируемой *фрактальной* функцией Вейерштрасса $W_{1.5,4,3}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$, в ходе потенциостатического СР при разном значении безразмерных параметров $\lambda_{\min}/(D_A t)^{1/2}$ и $\lambda_{\max}/(D_A t)^{1/2}$; $\lambda_{\min} = 0.012\lambda_{\max}$; $\bar{\epsilon} = 0.25\lambda_{\max}$

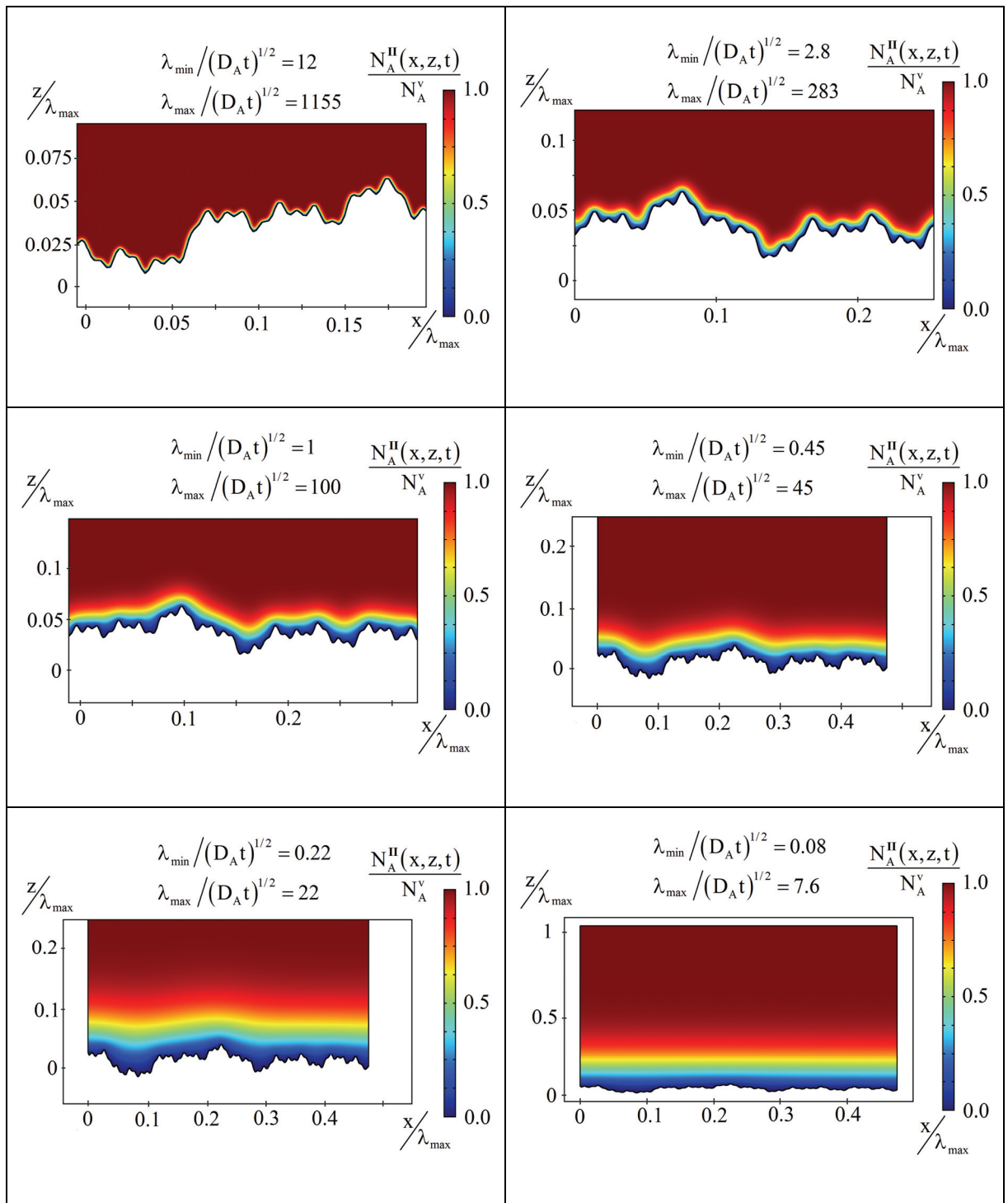


Рис. 3.12. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи электродной поверхности, моделируемой случайной фрактальной функцией Вейерштрасса-Мандельброта $W_{1.5,7,2}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$, в ходе потенциостатического СР при разном значении безразмерных параметров $\lambda_{\min} / (D_A t)^{1/2}$ и $\lambda_{\max} / (D_A t)^{1/2}$; $\lambda_{\min} = 0.01\lambda_{\max}$; $\bar{\epsilon} = 0.025\lambda_{\max}$

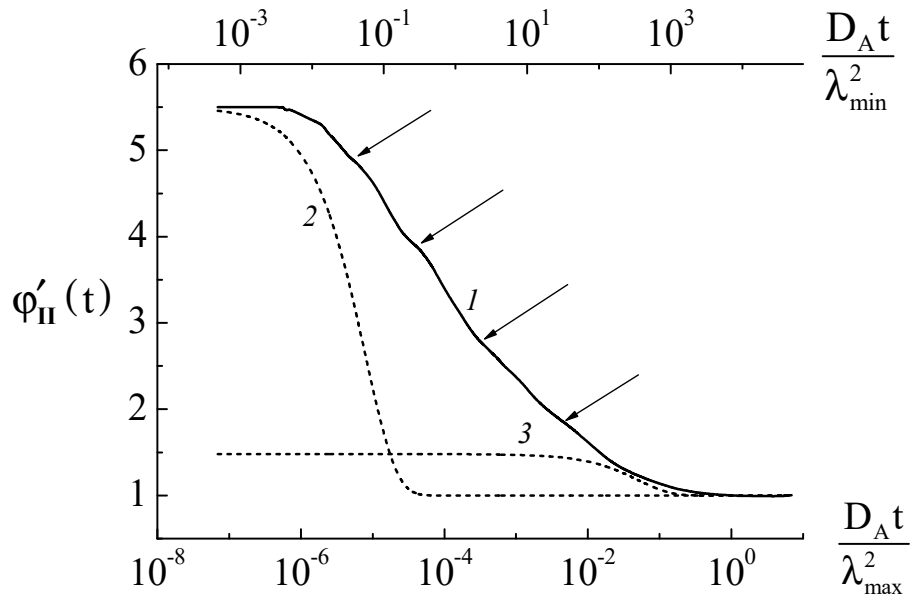


Рис. 3.13. Зависимость функции шероховатости $\varphi'_{II}(t)$ для *фрактальной* поверхности (1), описываемой функцией Вейерштрасса $W_{1.5,4,3}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$ с $f_r = 5.5$ ($\lambda_{\min} = 0.012\lambda_{\max}$; $\bar{\varepsilon} = 0.25\lambda_{\max}$), а также для синусоидального гофра с $f_r = 5.5$, $\bar{\lambda} = \lambda_{\min}$ (2) и $f_r = 1.5$, $\bar{\lambda} = \lambda_{\max}$ (3) от безразмерных временных параметров

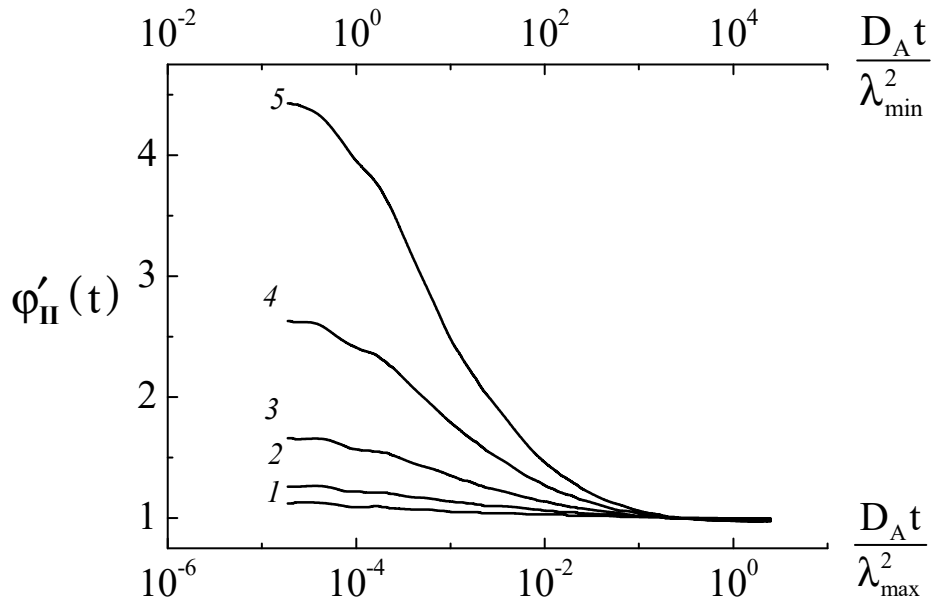


Рис. 3.14. Зависимость функции шероховатости $\varphi'_{II}(t)$ для *статистически шероховатой* поверхности, описываемой функцией Вейерштрасса-Мандельброта $W_{R_f,7,2}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$ с $R_f = 1.1$ (1), 1.3 (2), 1.5 (3), 1.7 (4) и 1.9 (5), ($\lambda_{\min} = 0.01\lambda_{\max}$; $\bar{\varepsilon} = 0.025\lambda_{\max}$) от безразмерных временных параметров

Действительно, сравнение рис. 3.11 и 1.7 показывает, что в разные моменты времени он близок по форме профилю функции Вейерштрасса $W_{R_f, \Omega, b}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$ с определенным значением числа гармоник Ω . С течением времени ослабевает влияние коротковолновых "парциальных" гармонических колебаний фрактального профиля на форму диффузионной зоны и на значение нормального поверхностного потока металла A .

При этом отклонение функции шероховатости от f_r для фрактальной поверхности Вейерштрасса начинается при временах, отвечающих минимальному значению длины волны $\lambda_{\min} = \lambda_{\max} / b^\Omega$, а потому нижняя граница переходной зоны приблизительно отвечает моменту $t_1 = \frac{\text{const}_1}{b^\Omega} \cdot \frac{\lambda_{\max}^2}{D_A}$, где const_1 – параметр, рассчитываемый по (3.54).

Верхняя граница временного окна, отвечающая ситуации $\phi'_{II}(t) \rightarrow 1$, определяется теперь вкладом наиболее длинноволновой гармоники с λ_{\max} и соответствует моменту времени $t_2 = \text{const}_2 \cdot \lambda_{\max}^2 / D_A$, который весьма близок рассчитанному по (3.55) для простейшей гофрированной геометрии.

Ширина переходной зоны для фрактальной поверхности Вейерштрасса количественно характеризуется отношением

$$\frac{t_2}{t_1} \approx \frac{\text{const}_2}{\text{const}_1} \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^2 = \frac{\text{const}_2}{\text{const}_1} b^\Omega, \quad (3.61)$$

т.е. определяется значением параметра масштабирования b и числом гармоник Ω .

В случае статистически шероховатой поверхности Вейерштрасса-Мандельброта положение временных границ переходной зоны R_2 также может быть оценено по (3.61), однако определяется уже не только значениями λ_{\min} и λ_{\max} , но и величиной случайной произвольной фазы ϕ . Увеличение фрактальной размерности приводит к росту f_r , но не сдвигает временное окно нелинейного изменения функции шероховатости (рис. 3.14).

Учитывая, что реальная поверхность твердого электрода может быть построена путем суперпозиции однотипных гармонических функций с разным вол-

новым числом, характеризуется случайным распределением размеров неровностей и зачастую обладает фрактальными свойствами, проблему установления положения переходной зоны на хроноамперограмме А,В-сплава, обусловленной эффектом шероховатости, можно решить, основываясь на выводах теоретической модели **II** потенциостатического поведения микрошероховатого электрода. Основная задача сводится к оценке границ области R_2 (рис. 3.6 и 3.7) с использованием уравнений (3.54), (3.55) и (3.61), данных табл. 3.3, а также с привлечением параметров λ_{\min} и λ_{\max} , найденных, например, по данным микроскопических исследований поверхности сплава.

Модель III учитывает эффект смещения шероховатой межфазной границы и описывается системой уравнений (3.22). Промежуточное решение получено методом Лапласа-Карсона с применением правила свертки [224] и принимает вид:

$$N_A^{\text{III}}(z, t) = N_A^v \left\{ 1 + (\phi'_I - 1) \delta[z - z_b(t)] \right\} + \int_0^t b_{0,A}^{\text{III}}(t-u) \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(\tilde{D}^{\text{III}}u)^{1/2}} \right) \cdot du. \quad (3.62)$$

Концентрация электроотрицательного металла на движущейся межфазной границе определяется выражением

$$N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = N_A^v \phi'_I + \int_0^t b_{0,A}^{\text{III}}(t-u) \cdot \operatorname{erfc} \left(z_b(u) / 2(\tilde{D}^{\text{III}}u)^{1/2} \right) \cdot du. \quad (3.63)$$

Следуя [50], предположим, что смещение поверхности раздела сплав/раствор подчиняется параболическому закону

$$z_b(t) = 2\gamma(\tilde{D}^{\text{III}}t)^{1/2}, \quad (3.64)$$

в котором γ - параметр смещения границы. Подставляя (3.64) в (3.63) и преобразуя полученное уравнение по Лапласу-Карсону, получаем коэффициент

$$b_0^{\text{III}} = N_A^v \phi'_I \left(e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} - 1 \right) / \operatorname{erfc}(\gamma). \quad (3.65)$$

Обратное преобразование с учетом (3.65) дает пространственно-временной профиль концентрации компонента А в сплаве:

$$N_A^{\text{III}}(z, t) = N_A^{\text{V}} \left\{ 1 + (\phi'_I - 1) \delta[z - z_b(t)] \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{\phi'_I \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(\tilde{D}^{\text{III}} t)^{1/2}} \right)}{1 + (\phi'_I - 1) \delta[z - z_b(t)] \operatorname{erfc}(\gamma)} \right\}. \quad (3.66)$$

Выражение (3.66) с точностью до ϕ'_I совпадает с соотношением, найденным в [50] без учета эффекта поверхностной сегрегации компонентов сплава.

Напомним, что в рамках модели **III** принимается, что диффузионный фронт $z_b(t)$ смещается вдоль оси z с постоянной скоростью. Согласно выводам модели **II**, на шероховатом электроде данное допущение справедливо в двух предельных случаях: при $t \geq t_2$ (когда диффузионная зона идеально плоская), а также при $t \leq t_1$ (когда диффузионный фронт полностью повторяет шероховатый профиль поверхности электрода), где t_1 и t_2 – границы нелинейной области на катодной хроноамперограмме. Предположим, что хроноамперограмма А,В-сплава регистрируется в одном из диапазонов – R_1 или R_3 (рис. 3.7), когда эффект шероховатости является линейным, и сила тока прямо пропорциональна истинной или геометрической площади электрода. В таком случае функция $\phi'_{\text{II}}(t)$ включает лишь геометрические, но не концентрационные параметры поверхностного слоя, а потому влияние эффектов шероховатости и смещения межфазной границы на $I_A^{\text{III}}(t)$ можно считать независимым, причем

$$I_A^{\text{III}}(t) = \frac{z_A F}{V_m^{\text{all}}} \left[\tilde{D}^{\text{III}} \frac{\partial N_A^{\text{III}}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=z_b(t)} + v(t) N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} \right] \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.67)$$

С учетом (3.66) приходим к уравнению хроноамперограммы при СР сплава с движущейся границей [465]:

$$I_A^{\text{III}}(t) = \frac{z_A F \gamma (\tilde{D}^{\text{III}})^{1/2}}{V_m^{\text{all}} t^{1/2}} \cdot S_g \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2 \end{cases} = I_A^{\text{II}}(t) \phi'_{\text{III}}, \quad (3.68)$$

в котором функция

$$\phi'_{\text{III}} = \gamma \tilde{D}^{1/2} \pi^{1/2} \left[1 - N_A^{\text{V}} \phi'_I e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] / D_A^{1/2} N_A^{\text{V}} \phi'_I \left[1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right] \quad (3.69)$$

определяет вклад эффекта смещения межфазной границы в кинетику потенциостатического процесса. Считая концентрационный профиль диффузанта линейным, толщину диффузионной зоны можно оценить по формуле:

$$\delta_{\text{all}}^{\text{III}}(t) = \frac{N_A^v (\tilde{D}^{\text{III}} t)^{1/2}}{\gamma} \phi_1' \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.70)$$

Дифференцируя (3.64) по t , а (3.66) – по z и сочетая полученные выражения с формулой для $v(t)$ в (3.22), получим соотношение для поиска параметра γ [122]:

$$\gamma \operatorname{erfc}(\gamma) \exp(\gamma^2) = N_A^v \phi_1' \left[1 - e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right] / \pi^{1/2} \left[1 - N_A^v \phi_1' e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right]. \quad (3.71)$$

Пользуясь разложением в ряд, можно показать [21], что в случае А,В-сплавов, богатых электроотрицательным компонентом ($N_A^v > 0.9$) параметр

$\gamma = \left\{ \left[1 - N_A^v \phi_1' e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right] / 2 \left[1 - N_A^v \phi_1' \right] \right\}^{1/2}$, а функция

$$\phi_{\text{III}}' = \frac{\tilde{D}^{1/2}}{D_A^{1/2}} \frac{\pi^{1/2} \left[1 - N_A^v \phi_1' e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right]^{3/2}}{N_A^v \phi_1' \left[1 - e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right] \left(2 \left[1 - N_A^v \phi_1' \right] \right)^{1/2}}. \quad (3.72)$$

Если же сплав построен на основе компонента В, когда $N_A^v \rightarrow 0$ и $\tilde{D} \rightarrow D_A$, полу-

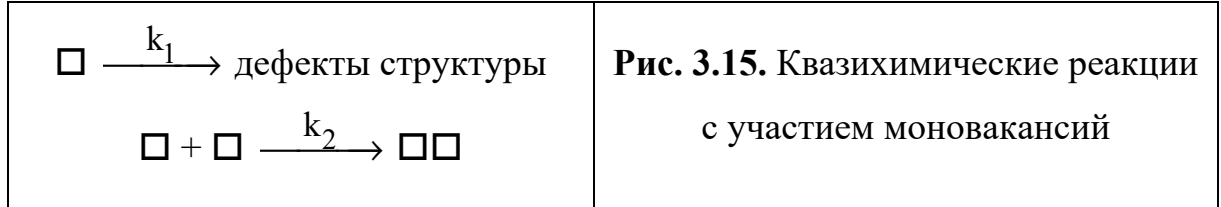
чим $\phi_{\text{III}}' = 1$, ибо $\gamma = N_A^v \phi_1' \left(1 - e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right) / \left[\pi^{1/2} \left(1 - N_A^v \phi_1' e^{-\frac{z_A^F}{RT} \eta} \right) \right]$.

Таким образом, эффект смещения границы будет тем заметнее, чем выше начальная поверхностная концентрация металла А в сплаве. Учитывая, что она определяется функцией равновесной твердофазной адсорбции ϕ_1' , можно сделать вывод о том, что вклад двух рассматриваемых эффектов, вообще говоря, не является полностью независимым.

Очевидно, что для определения \tilde{D} и $\delta_{\text{all}}(t)$ по данным I_A, t -метрии с использованием (3.68) и (3.70) необходима предварительная оценка характеристичных параметров t_1 и t_2 по формулам (3.54) и (3.55) с учетом (3.61).

Предполагая, как и в рамках модели III, что диффузионный фронт повторяет истинный или геометрический профиль поверхности электрода, получим ре-

шение системы уравнений (3.24), справедливой для **модели IV**. Допустим, что избыточные моновакансии способны ассимилироваться структурными дефектами, к которым относятся поверхность фазы, границы зерен, дислокации, а также могут формировать вакансионные комплексы, преимущественно бивакансии (рис. 3.15).



Транзиент концентрации неравновесных вакансий в таких реакциях определяется следующим уравнением:

$$\frac{\partial N_{\square}(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\square}^{\text{diff}}(z, t)}{\partial z} - k_1 [N_{\square}(z, t) - N_{\square}^{\text{eq}}] - k_2 [N_{\square}(z, t) - N_{\square}^{\text{eq}}]^2. \quad (3.73)$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости соответствующих квазихимических реакций.

Примем, что градиент концентрации вакансий в диффузионной зоне практически отсутствует из-за их высокой диффузионной проницаемости, поэтому $\partial j_{\square}^{\text{diff}}(z, t)/\partial z \approx 0$. В этом случае решение уравнения (3.73) приводит к выражению:

$$N_{\square}(t) = N_{\square}^{\text{eq}} + \frac{[N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \cdot e^{-k_1 t}}{1 + (k_2/k_1)[N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \cdot [1 - e^{-k_1 t}]}. \quad (3.74)$$

Когда кинетически затруднено образование бивакансий ($k_2 \rightarrow 0$), соотношение (3.74) принимает вид:

$$N_{\square}(t) = N_{\square}^{\text{eq}} + [N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \cdot e^{-k_1 t}. \quad (3.75)$$

Если же заторможен сток неравновесных вакансий к структурным дефектам ($k_1 \rightarrow 0$), то после ряда преобразований (3.74) упрощается до формулы:

$$N_{\square}(t) = N_{\square}^{\text{eq}} + [N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] / \{1 + k_2 t [N_{\square}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}]\}. \quad (3.76)$$

В случае эффективной работы хотя бы одного, и тем более обоих каналов вакансионного стока концентрация дефектов снижается во времени. Только в двух предельных случаях N_{\square} остается неизменной в течение всего периода изби-

рательного растворения: 1) мощность стоков стремится к нулю ($k_1 \rightarrow 0$, $k_2 \rightarrow 0$), $N_{\square} = N_{\square}(0)$; 2) стоки полностью разблокированы ($k_1 \rightarrow \infty$, $k_2 \rightarrow \infty$), $N_{\square} = N_{\square}^{\text{eq}}$.

Решение системы уравнений (3.24) получено в [126-128] для идеально гладкого электрода в рамках допущения о неизменности величины вакансионного потока в пределах диффузионной зоны сплава. С учетом эффекта шероховатости выражение для кривой спада тока в асимптотическом приближении принимает вид [465]:

$$I_{\text{A}}^{\text{IV}}(t) = \frac{z_{\text{A}} F \gamma [\tilde{D}(0)]^{1/2}}{V_{\text{m}}^{\text{all}} t^{1/2}} \cdot \phi'_{\text{IV}}(t) \cdot S_{\text{g}} \cdot \begin{cases} f_{\text{r}}, & t \leq t_1; \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.77)$$

Здесь функция релаксации дефектности

$$\phi'_{\text{IV}}(t) = \frac{N_{\square}^{\text{eq}} + [N_{\square}^{\text{IV}}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] \left\{ 1 + k_2 \tau_{\square} [N_{\square}^{\text{IV}}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] (1 - e^{-t/\tau_{\square}}) \right\}^{-1} e^{-t/\tau_{\square}}}{[N_{\square}^{\text{IV}}(0)]^{1/2} \left\{ N_{\square}^{\text{eq}} + \frac{1}{k_2 t} \ln \left[1 + k_2 \tau_{\square} [N_{\square}^{\text{IV}}(0) - N_{\square}^{\text{eq}}] (1 - e^{-t/\tau_{\square}}) \right] \right\}^{1/2}} \quad (3.78)$$

включает $\tau_{\square} = k_1^{-1}$ – среднее время жизни моновакансий до ассимиляции на планарных и линейных дефектах.

Толщина диффузионной зоны в сплаве в рамках модели IV может быть приближенно рассчитана по (3.70) с заменой \tilde{D}^{III} на $\tilde{D}^{\text{IV}}(0)$. Ясно, что полученные значения заведомо будут несколько завышены, так как оцениваются без учета снижения коэффициента диффузии во времени.

Когда превалирует ассимиляция моновакансий на макроструктурных дефектах, а формирование бивакансионных комплексов затруднено, то с учетом условия $N_{\square}(0) \gg N_{\square}^{\text{eq}}$ функция (3.78) упрощается:

$$\phi'_{\text{IV}}(t) \approx t^{1/2} e^{-t/\tau_{\square}} / \tau_{\square}^{1/2} [1 - e^{-t/\tau_{\square}}]^{1/2}. \quad (3.79)$$

Если же планарные и линейные стоки неэффективны или вообще отсутствуют, и доминирующая роль в релаксации дефектности поверхностного слоя принадлежит квазихимической реакции образования бивакансий, то

$$\phi'_{\text{IV}}(t) \approx [k_2 N_{\square}^{\text{IV}}(0) t]^{1/2} / [1 + k_2 N_{\square}^{\text{IV}}(0) t] [\ln(1 + k_2 N_{\square}^{\text{IV}}(0) t)]^{1/2}. \quad (3.80)$$

На начальном этапе СР сплава одновременно справедливы условия $t \ll \tau_{\square}$ и $t \ll [k_2 N_{\square}(0)]^{-1}$, при которых функция $\phi'_{IV}(t) \rightarrow 1$, а формула (3.77) сводится к (3.68) с заменой \tilde{D}^{III} на $\tilde{D}^{IV}(0)$. Допустим, что эффекты смещения фронта диффузии и релаксации дефектности являются независимыми. В таком случае можно считать, что влияние шероховатости электродной поверхности на форму кривой спада тока будет аналогичным описанному в более простой модели II: токи $I_A^{IV}(t)$ и $I_A^{III}(t)$, толщины $\delta_{all}^{IV}(t)$ и $\delta_{all}^{III}(t)$ связаны соотношениями типа (3.53а) и (3.53б). Это позволяет корректно определить параметры $\tilde{D}(0)$, k_2 , τ_{\square} и $N_{\square}(0)$, численно сопоставляя опытную I_A, t -кривую с уравнением (3.77).

В заключение этого подраздела отметим, что сравнение теоретических кривых спада тока, найденных в рамках моделей 0-IV, приводит к следующему мультипликативному соотношению:

$$\begin{aligned} I_A^{IV}(t) &= I_A^{III}(t) \cdot \phi'_{IV}(t) = I_A^{II}(t) \cdot \phi'_{III} \cdot \phi'_{IV}(t) = \\ &= I_A^I(t) \cdot \phi'_{II}(t) \cdot \phi'_{III} \cdot \phi'_{IV}(t) = I_A^0(t) \cdot \phi'_I \cdot \phi'_{II}(t) \cdot \phi'_{III} \cdot \phi'_{IV}(t). \end{aligned} \quad (3.81)$$

Видно, что функции поверхностной сегрегации ϕ'_I , исходной шероховатости $\phi'_{II}(t)$, смещения межфазной поверхности ϕ'_{III} и релаксации дефектности $\phi'_{IV}(t)$, будучи отдельными сомножителями в общем уравнении хроноамперограммы, количественно описывают вклад соответствующего эффекта в парциальную силу тока селективного растворения электроотрицательного металла из гомогенного А,В-сплава в потенциостатических условиях поляризации.

3.3. Гальваностатический режим растворения

В таком режиме поляризации бинарного сплава сила тока постоянна и равна парциальному току ионизации электроотрицательного компонента ($I = I_A = \text{const}$), если анодное растворение является истинно селективным. Характеристичным опытным параметром такого процесса является переходное время τ_A , регистрируемое обычно для систем с достаточно низкой объемной концентрацией компо-

нента А. Параметр τ_A отвечает моменту, когда его поверхностная концентрация $N_A(t)|_S$ снижается практически до нуля:

$$N_A(t)|_{S;t=\tau_A} = 0. \quad (3.82)$$

Для идеально гладкого электрода функция $N_A(t)|_S = N_A(z,t)|_{z=0}$, поэтому условие (3.82) сводится к следующему:

$$N_A(z,t)|_{z=0;t=\tau_A} = 0. \quad (3.83)$$

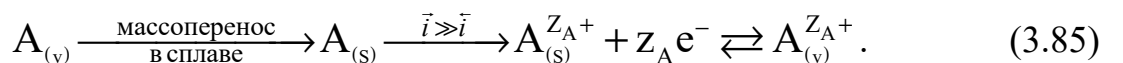
Значение τ_A обычно находят графически по опытным кривым релаксации перенапряжения η или потенциала E во времени [112,449]. Соответствующие теоретические η, t - и E, t -зависимости найдем решением систем уравнений (3.19)-(3.24), используя подход поэтапного рассмотрения основных эффектов СР в рамках обсуждаемых выше моделей твердофазного диффузионного массопереноса в гомогенном сплаве (табл. 3.1).

Примем во внимание, что кинетические затруднения процесса могут быть различными. Если стадия ионизации металла А обратима, а СР протекает в смешанно-кинетическом режиме с сопоставимыми скоростями нестационарного жидкофазного и твердофазного диффузионного транспорта (т.е. описывается схемой (3.29) при $\bar{i} = \bar{i} = i_0$), то кривая релаксации перенапряжения сплава описывается уравнением Нернста:

$$\eta_{\text{rev}}(t) = \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left(\frac{f_{A^{z_A^+}}^S}{f_{A^{z_A^+}}^V} \frac{f_A^V}{f_A^S} \right) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left[\frac{N_A(t)|_S}{N_A^V} \frac{N_{A^{z_A^+}}^V}{N_{A^{z_A^+}}(t)|_S} \right]. \quad (3.84)$$

Полагаем, что концентрация компонентов практически не влияет на коэффициенты активности f_i^V и f_i^S , поэтому $f_i^V \approx f_i^S$.

Если же сопоставимы скорости стадий диффузии в сплаве и переноса заряда, а одностадийная ионизация $A_S \rightarrow A_S^{z_A^+} + z_A e^-$ необратима, то режим СР тоже смешанно-кинетический, но описывается уже иной схемой:



Анодная хронопотенциограмма сплава в таком случае подчиняется выражению:

$$\eta_{\text{irr}}(t) = \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left(\frac{I_A}{I_0} \cdot \frac{f_A^v}{f_A^s} \right) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left(\frac{N_A(t)|_s}{N_A^v} \right). \quad (3.86)$$

Здесь I_0 – сила тока обмена стадии перехода заряда.

Базовая для **модели 0** система уравнений (3.19) дополняется граничным условием типа (3.28), в котором сила тока фигурирует в виде заданного параметра:

$$D_A^0 \frac{\partial N_A^0(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{I_A V_m^{\text{all}}}{z_A F S_g} = \text{const}. \quad (3.87)$$

Используя (3.87) в рамках метода интегрального преобразования Лапласа-Карсона, получили вначале изображения, а затем и оригиналы поверхностных концентраций А и $A^{z_{A^+}}$ в следующей форме [465]:

$$N_A^0(z, t) \Big|_{z=0} = N_A^v - \frac{2I_A V_m^{\text{all}} t^{1/2}}{z_A F (D_A^0)^{1/2} \pi^{1/2} S_g}, \quad (3.88)$$

$$N_{A^{z_{A^+}}}^0(z, t) \Big|_{z=0} = N_{A^{z_{A^+}}}^v + \frac{2I_A V_m^{\text{sol}} t^{1/2}}{z_A F (D_{A^{z_{A^+}}}^0)^{1/2} \pi^{1/2} S_g}. \quad (3.89)$$

Используя условие (3.83), приходим к выражению для переходного времени в рамках модели **0**:

$$(\tau_A^0)^{1/2} = \frac{z_A F N_A^v \pi^{1/2} (D_A^0)^{1/2} S_g}{2I_A V_m^{\text{all}}}. \quad (3.90)$$

Кроме того, для симметризации введем формальный параметр

$$(\tau_{A^{z_{A^+}}}^0)^{1/2} = \frac{z_A F N_{A^{z_{A^+}}}^v \pi^{1/2} (D_{A^{z_{A^+}}}^0)^{1/2} S_g}{2I_A V_m^{\text{sol}}}, \quad (3.91)$$

который численно равен переходному времени процесса катодного восстановления ионов $A^{z_{A^+}}$ при силе тока $|I_c| = I_A$, однако не имеет собственного физического смысла. Выражения для переходного времени (3.90) и (3.91) представляют собой известные уравнения Санда.

Толщина диффузионного слоя к моменту переходного времени $t = \tau_A$, как и прежде, оценивается в приближении линейности концентрационного профиля по формуле (3.38):

$$\delta^0(\tau_A) = \frac{N_A^v}{\left. \frac{\partial N_A^0(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0; t=\tau_A}} = \frac{2(D_A^0 \tau_A^0)^{1/2}}{\pi^{1/2}}. \quad (3.92)$$

С учетом (3.90) и (3.91) уравнения (3.88) и (3.89) принимают более компактный вид:

$$N_A^0(z,t)|_{z=0} = N_A^v \cdot \left[1 - (t/\tau_A^0)^{1/2} \right], \quad (3.93)$$

$$N_{A^{z_{A^+}}}^0(z,t)|_{z=0} = N_{A^{z_{A^+}}}^v \cdot \left[1 + (t/\tau_{A^{z_{A^+}}}^0)^{1/2} \right]. \quad (3.94)$$

Пренебрегая начальным участком хронопотенциограммы, на опыте обычно искажаемой процессами заряджения двойного слоя, допустим, что $t \gg \tau_{A^{z_{A^+}}}$. Согласно (3.91), это допущение справедливо в отсутствие в растворе ионов $A^{z_{A^+}}$ до начала СР, ибо при этом $\tau_{A^{z_{A^+}}} \rightarrow 0$. Подставляя (3.93) и (3.94) в формулы для кривых релаксации перенапряжения для обратимой (3.84) и необратимой (3.86) ионизации А, после некоторых преобразований приходим к уравнениям соответствующих хронопотенциограмм:

$$\eta_{\text{rev}}^0(t) = \eta_{\text{rev}}(\bar{t}) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left[\left(\frac{\tau_A^0}{t} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (3.95)$$

$$\eta_{\text{irr}}^0(t) = \eta_{\text{irr}}(0) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_A^0} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.96)$$

Здесь $\eta_{\text{irr}}(0) = \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left(\frac{I_A}{I_0} \cdot \frac{f_A^v}{f_A^s} \right)$, а момент времени \bar{t} отвечает обращению второго слагаемого в (3.95) в нуль. Формулы для расчета перенапряжения (3.95) и (3.96) совпадают с уравнениями Караогланова для обратимого и необратимого процессов соответственно.

Теоретический учет эффекта предварительной равновесной твердофазной адсорбции в рамках **модели I** сводится к использованию изотермы адсорбции $\Phi(N_A^v; K_{\text{ads}})$ в начальном условии системы уравнений (3.20) [466]. При этом выражения для поверхностной концентрации и переходного времени сохраняют форму (3.88) и (3.90) с заменой N_A^v на $N_A^v \cdot \phi_I''$, где функция

$$\phi_I'' = \Phi(N_A^v; K_{\text{ads}}) \equiv \phi_I' \quad (3.97)$$

позволяет количественно учесть эффект поверхностной сегрегации в А,В-сплаве. Таким образом, переходные времена в моделях **I** и **II** связаны простой формулой:

$$(\tau_A^I)^{1/2} = \frac{z_A F N_A^v \pi^{1/2} (D_A^I)^{1/2} S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}}} \cdot \phi_I'' = (\tau_A^0)^{1/2} \cdot \phi_I'', \quad (3.98)$$

а хронопотенциограммы анодного селективного растворения описываются уравнениями (3.95) и (3.96), в которых $(\tau_A^0)^{1/2}$ заменено на $(\tau_A^I)^{1/2}$.

В **модели II** учтен эффект гармонической и фрактальной шероховатости при решении системы уравнений (3.21), записанной не только для атомов А, но и для ионов $A^{Z_{A^+}}$, а также дополненной условием постоянства диффузионного потока (3.28), а значит и неизменности средней поверхностной производной от концентрации по нормали к шероховатой поверхности:

$$\left. \frac{\partial N_A(t)}{\partial \vec{n}} \right|_S = \frac{I_A V_m^{\text{all}}}{z_A F D_A S_g f_r} = \text{const}. \quad (3.99)$$

Кроме того, учитывается условие непрерывности массопотока на межфазной поверхности в интегральной форме:

$$-\left. \frac{D_A}{V_m^{\text{all}}} \frac{\partial N_A(t)}{\partial \vec{n}} \right|_S = \left. \frac{D_{A^{Z_{A^+}}}}{V_m^{\text{sol}}} \frac{\partial N_{A^{Z_{A^+}}}(t)}{\partial \vec{n}} \right|_S. \quad (3.100)$$

Сочетая (3.99) и (3.100), а также используя аналитические методы разделения переменных и возмущений, нашли [467] вначале изображения, а затем и оригиналы средних поверхностных концентраций А и $A^{Z_{A^+}}$ в рамках модели **II**:

$$N_A^{\text{II}}(t)|_S = N_A^v \varphi_I'' - \frac{2I_A V_m^{\text{all}} t^{1/2}}{z_A F (D_A^{\text{II}})^{1/2} \pi^{1/2} S_g} \cdot \frac{1}{\varphi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, t)}, \quad (3.101)$$

$$N_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}(t)|_S = N_{A^{Z_{A^+}}}^v + \frac{2I_A V_m^{\text{sol}} t^{1/2}}{z_A F (D_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}})^{1/2} \pi^{1/2} S_g} \cdot \frac{1}{\varphi_{\text{II}}''(D_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}, t)}. \quad (3.102)$$

Здесь функция шероховатости

$$\varphi_{\text{II}}''(D_i^{\text{II}}, t) = f_r \cdot \left[f_r - (f_r - 1) e^{-M'' \frac{D_i^{\text{II}} t}{\lambda^2}} \right]^{-1} \quad (3.103)$$

включает аппроксимационный коэффициент M'' (табл. 3.5).

Согласно (3.82) переходное время τ_A и параметр $\tau_{A^{Z_{A^+}}}$ в рамках модели II определяются следующими трансцендентными выражениями:

$$(\tau_A^{\text{II}})^{1/2} = \frac{z_A F N_A^v \pi^{1/2} (D_A^{\text{II}})^{1/2} S_g}{2I_A V_m^{\text{all}}} \cdot \varphi_I'' \cdot \varphi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}) \equiv (\tau_A^{\text{I}})^{1/2} \varphi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}), \quad (3.104a)$$

$$(\tau_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}})^{1/2} = \frac{z_A F N_{A^{Z_{A^+}}}^v \pi^{1/2} (D_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}})^{1/2} S_g}{2I_A V_m^{\text{sol}}} \cdot \varphi_{\text{II}}''(D_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}, \tau_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}) \equiv (\tau_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{I}})^{1/2} \varphi_{\text{II}}''(D_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}, \tau_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{II}}), \quad (3.104b)$$

где

$$\varphi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}) = f_r \cdot \left[f_r - (f_r - 1) e^{-M'' \frac{D_A^{\text{II}} \tau_A^{\text{II}}}{\lambda^2}} \right]^{-1}. \quad (3.105)$$

Таблица 3.5

Параметр M'' , найденный на базе аналитического (числитель) и численного (знаменатель) решения диффузионной задачи для разных профилей поверхности и факторов шероховатости

Профиль	f_r				
	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0
Синусоидальный	14/8.0	18/5.1	23/4.0	30/3.3	58/1.6
Сглаженный пилообразный	24/6.9	34/5.6	47/4.8	63/3.8	147/2.2
Система одиночных выступов	19/9.3	25/6.2	32/4.5	39/3.7	73/1.9
Сглаженный трапецеидальный	10/5.4	13/3.6	18/2.7	23/2.1	53/1.2
Псевдослучайный	13/3.5	17/2.4	24/1.9	32/1.6	89/1.5

Эффективную толщину диффузионной зоны к моменту $t = \tau_A$ снова определим в предположении линейности профиля концентрации по формуле (3.51):

$$\delta_{\Pi}''(\tau_A^{\Pi}) = \frac{N_A^v}{\partial N_A^{\Pi}(t)/\partial \vec{n}|_{S;t=\tau_A}} = \frac{2(D_A^{\Pi}\tau_A^{\Pi})^{1/2}}{\pi^{1/2}}. \quad (3.106)$$

На рис. 3.16 и 3.17 изображены зависимости $\varphi_{\Pi}''(D_i, t)$ от безразмерного времени $(D_i t / \bar{\lambda}^2)$. Видно, что в пределах переходной области функция шероховатости нелинейно меняется между моментами, отвечающими некоторым временам t_1 и t_2 .

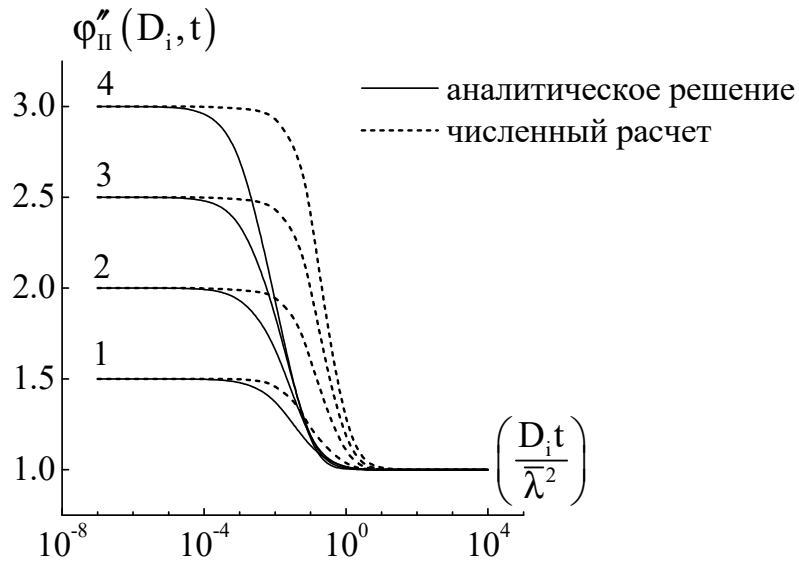


Рис. 3.16. Роль фактора шероховатости в изменении $\varphi_{\Pi}''(D_i, t)$ во времени для электрода со случайной поверхностью: $f_r = 1.5$ (1); 2.0 (2); 2.5 (3); 3.0 (4)

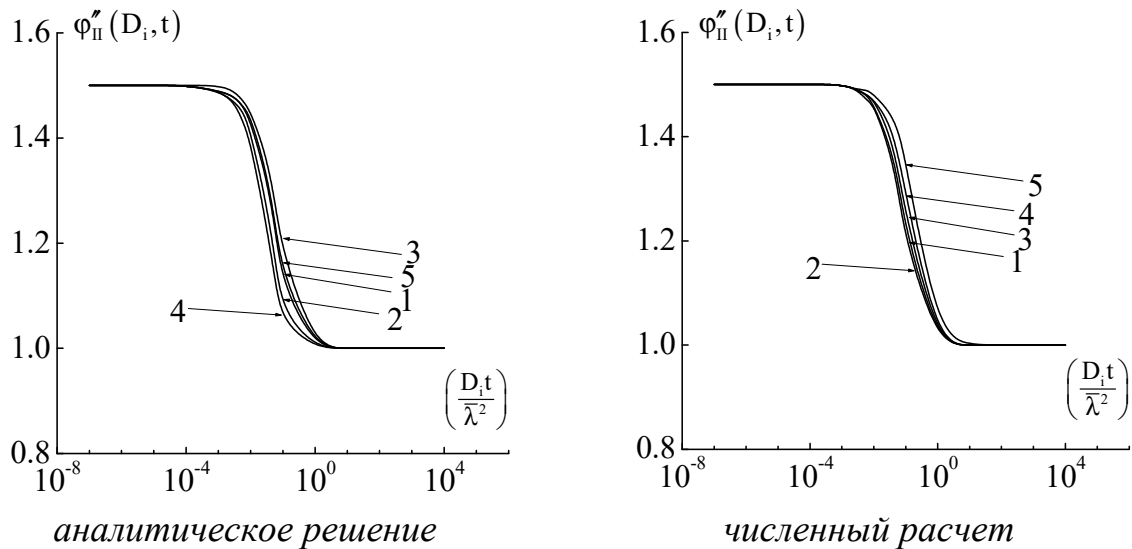


Рис. 3.17. Транзиенты функции шероховатости $\varphi_{\Pi}''(D_i, t)$ при $f_r = 1.5$ для профилей различного типа: 1) синусоидального; 2) системы одиночных выступов; 3) сглаженных пилообразного; 4) трапецидального; 5) псевдослучайного

При условии $\tau_i < t_1$ функция шероховатости $\varphi''(D_i, t) = f_r$ и $\varphi''(D_i, \tau_i) = f_r$, а параметр $(\tau_i^{\text{II}})^{1/2} = (\tau_i^{\text{I}})^{1/2} f_r$, т.е. выше, чем на идеально гладком электроде. Если же переходное время $\tau_i > t_2$, то функция $\varphi''(D_i, \tau_i) = 1$, а τ_i^{II} и τ_i^{I} совпадают.

В асимптотическом приближении переходные времена по сплаву на идеально гладком и шероховатом электродах, а также соответствующие толщины твердофазного диффузионного слоя связаны соотношениями:

$$(\tau_A^{\text{II}})^{1/2} = (\tau_A^{\text{I}})^{1/2} \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_A \leq t_1, \\ 1, & \tau_A \geq t_2; \end{cases} \quad (3.107)$$

$$\delta^{\text{II}}(\tau_A) = \delta^{\text{I}}(\tau_A) \cdot \begin{cases} (f_r)^{-1}, & \tau_A \leq t_1, \\ 1, & \tau_A \geq t_2. \end{cases} \quad (3.108)$$

Принимая во внимание, что $\tau_{A^{z_{A^+}}} \rightarrow 0$, приходим к выводу, что $\varphi''(D_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}}, t) = f_r$ и $\varphi''(D_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}}, \tau_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}}) = f_r$; следовательно,

$$\tau_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}} = \tau_{A^{z_{A^+}}}^{\text{I}} \cdot f_r. \quad (3.109)$$

Данное соотношение является теоретическим обоснованием как комбинированного с адсорбцией, так и непосредственного использования катодной хронопотенциометрии для определения фактора шероховатости твердого металлического электрода (Глава 2, раздел 2.3.2.1).

Рис. 3.17 показывает, что, как и в потенциостатическом режиме поляризации, форма неровности почти не влияет на функцию шероховатости. Границы переходной области снижения функции $\varphi''(D_i, t)$ найдены по формулам (3.54) и (3.55) с заменой M' на среднее значение M'' и приведены в табл. 3.6. Как и в случае хроноамперометрии, положение промежуточной области во времени определяется, прежде всего, соотношением между $\bar{\lambda}$ и D_A .

Сопоставление данных табл. 3.5 и 3.6 позволяет заключить, что характеристичные времена t_1 и t_2 , отвечающие границам нелинейного изменения функций шероховатости φ'_{II} и φ''_{II} , рассчитанные для гальвано- и потенциостатической по-

ляризации в близких диффузионно-кинетических условиях, принимают близкое значение. Вероятно, такое сходство обусловлено тем, что роль f_r в величине потока диффузии и поверхностной концентрации (т.е. силы тока и переходного времени) определяется, прежде всего, микрогеометрией электродной поверхности, а также параметрами диффузионного слоя, но не режимом поляризации.

Таблица 3.6

Относительные временные границы области изменения функции φ_{II}'' , рассчитанные для гофрированных гармонических поверхностей

f_r	Параметр	Аналитическое решение	Численное решение	
		2D-гофр	2D-гофр	3D-гофр
1.5	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.24	0.59	0.59
2.0	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.22	1.01	1.01
3.0	$t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$	0.14	1.83	1.83

Средняя поверхностная концентрация диффузанта, найденная [465] численным решением системы уравнений (3.21) с учетом (3.99) для гармонических 2D- и 3D-поверхностей, удовлетворительно аппроксимируется уравнением (3.101) с функцией шероховатости (3.103), причем коэффициент корреляции составляет не менее 0.9985. Значения параметра M'' , найденные компьютерной нелинейной аппроксимацией для разных гармонических профилей поверхности и значений f_r , приведены в табл. 3.5. Очевидно, что его значения, найденные аналитически и численно, близки лишь при малых факторах шероховатости и для геометрически простейшей – синусоидальной поверхности. В целом же коэффициент M'' , определяющий (наряду с коэффициентом диффузии и средним расстоянием между неровностями) положение области нелинейного спада функции шероховатости $\varphi_{II}''(t)$ во времени, оказался заметно ниже, чем в случае аналитического решения. Как следствие, происходит положительный сдвиг соответствующих временных границ $t_1 D_A / \bar{\lambda}^2$ и $t_2 D_A / \bar{\lambda}^2$ (рис. 3.16, 3.17 и табл. 3.6).

С учетом (3.104) и (3.105) выражения (3.101) и (3.102) для средних поверхностных концентраций упрощаются:

$$N_A^{\text{II}}(t)|_s = N_A^v \cdot \Phi_1'' \cdot \left[1 - \frac{t^{1/2}}{(\tau_A^{\text{II}})^{1/2}} \cdot \frac{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}})}{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, t)} \right], \quad (3.110)$$

$$N_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}}(t)|_s = N_{A^{z_{A^+}}}^v \cdot \left[1 + (t/\tau_{A^{z_{A^+}}}^{\text{II}})^{1/2} \right]. \quad (3.111)$$

Подставляя эти выражения в (3.84) и (3.86), после некоторых преобразований с учетом $\tau_{A^{z_{A^+}}} \rightarrow 0$ найдем выражения для кривых релаксации перенапряжения в рамках модели **II**:

$$\eta_{\text{rev}}^{\text{II}}(t) = \eta_{\text{rev}}(\bar{t}) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left[\left(\frac{\tau_A^{\text{II}}}{t_A^{\text{II}}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, t)}{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}})} - 1 \right], \quad (3.112)$$

$$\eta_{\text{irr}}^{\text{II}}(t) = \eta_{\text{irr}}(0) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left[1 - \left(\frac{t_A^{\text{II}}}{\tau_A^{\text{II}}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}})}{\Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, t)} \right]. \quad (3.113)$$

Рассмотрим, каким образом шероховатость электрода отражается в форме кривых спада поверхностной концентрации и релаксации перенапряжения, к примеру, необратимого процесса (рис. 3.18).

При малых временах и условии $\tau_A > t_2$ кривые для шероховатого и идеально гладкого электродов расходятся, но совпадают по мере приближения к переходному времени (рис. 3.18 б и г); при этом согласно (3.107) $D_A^{\text{II}} = D_A^{\text{I}}$. В случае же $\tau_A < t_1$ хронопотенциограмма "уширяется" (рис. 3.18в), что отвечает увеличению переходного времени в f_r^2 раз в соответствии с (3.107). В таком случае $\tau_A^{1/2}$ линейно зависит от f_r , что дает возможность легко скорректировать параметр D_A , найденный по (3.98), с учетом электродной шероховатости: $D_A^{\text{II}} = D_A^{\text{I}} \cdot (f_r)^{-2}$. В то же время, если $t_1 < \tau_A < t_2$, то такая корректировка существенно осложняется из-за непропорциональной связи между $\tau_A^{1/2}$ и f_r .

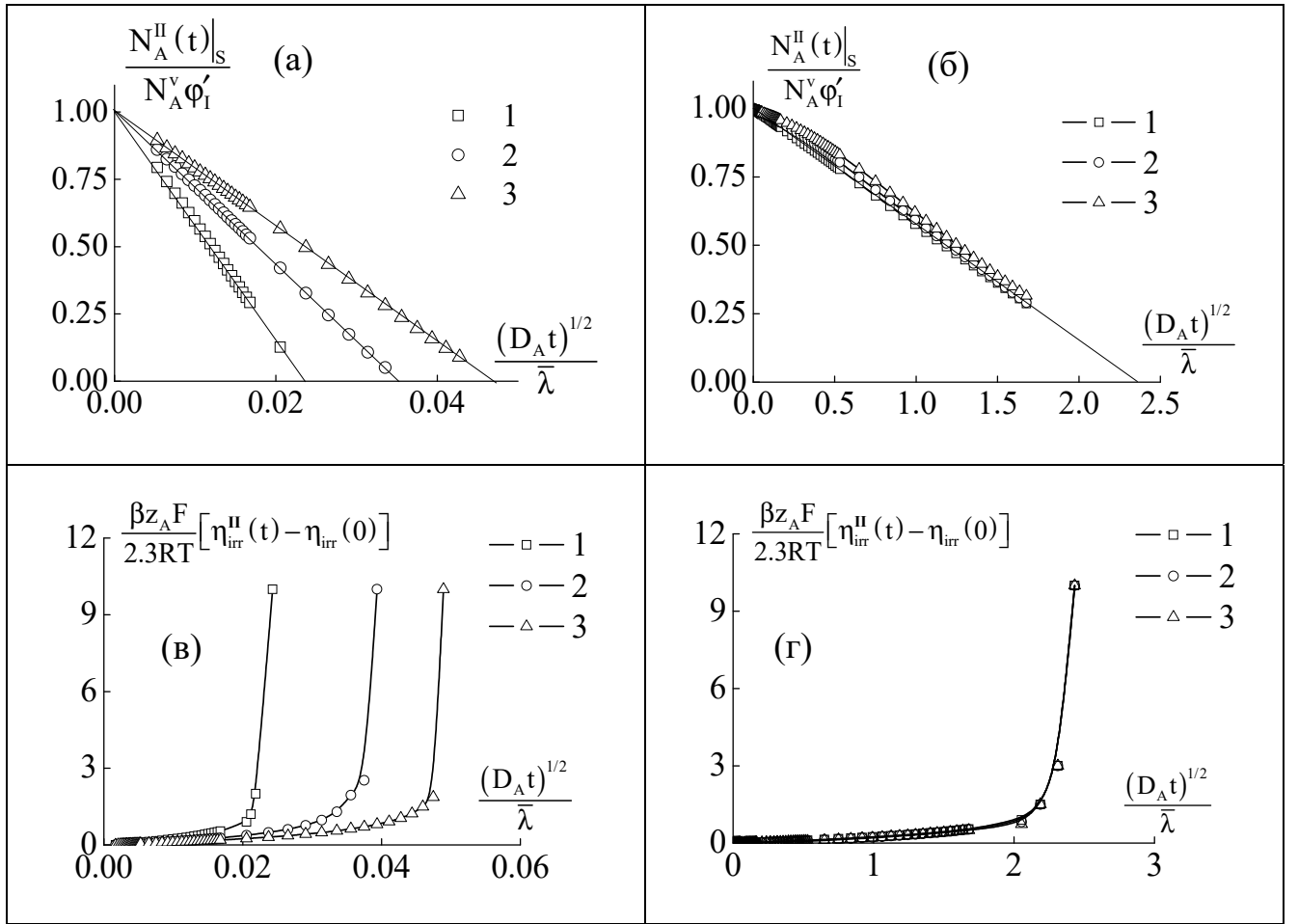


Рис. 3.18. Транзиенты средней поверхностной концентрации (а,б) и перенапряжения необратимого процесса (в,г), рассчитанные численно для электродов с идеально гладкой (1) и шероховатой (2,3) поверхности случайного профиля с $f_r = 1.5$ (2); 2.0 (3) при разном соотношении параметров гальваностатического эксперимента: $\frac{z_A F N_A^V \phi_I' \pi^{1/2} D_A S_g}{2 I_A V_m^{all} \bar{\lambda}} = 0.0235$ (а,в) и $\frac{z_A F N_A^V \phi_I' \pi^{1/2} D_A S_g}{2 I_A V_m^{all} \bar{\lambda}} = 2.35$ (б,г)

Таким образом, коэффициенты диффузии, рассчитанные по моделям I и II, связаны следующим соотношением:

$$D_A^{II} = D_A^I \cdot \begin{cases} (f_r)^{-2}, & \tau_A \leq t_1, \\ 1, & \tau_A \geq t_2. \end{cases} \quad (3.114)$$

Из рассмотрения рис. 3.18 видно, что описанные диффузионно-кинетические ситуации реализуются при различном значении безразмерного времени $(D_A t)^{1/2} / \bar{\lambda}$. Резонно предположить, что при $(D_A t)^{1/2} / \bar{\lambda} \ll 1$, когда толщина

диффузионной зоны относительно мала, и фронт диффузии повторяет профиль поверхности электрода, скорость снижения поверхностной концентрации диффузанта определяется нормальным потоком, отнесенным к истинной площади электрода. Как следствие, спад $N_A^{\text{II}}(t)|_S$ во времени замедляется в f_r раз по сравнению с идеально гладким электродом, и наблюдается четкое расхождение кривых снижения поверхностной концентрации. Если при этом одновременно выполняется и условие $(D_A \tau_A)^{1/2} / \bar{\lambda} \ll 1$, точнее

$$\frac{z_A F N_A^v \pi^{1/2} D_A^{\text{II}} S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}} \bar{\lambda}} \cdot \Phi_I'' \cdot \Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}) \ll 1, \quad (3.115)$$

то переходное время возрастает пропорционально фактору шероховатости (рис. 3.18а). В противном случае, когда $(D_A \tau_A)^{1/2} / \bar{\lambda} \gg 1$, поверхностная концентрация прямо пропорциональна геометрической площади электрода и не зависит от f_r , поэтому соответствующие транзистенты совпадают (рис. 3.18б).

Визуализация концентрационного поля электроотрицательного компонента в приповерхностном пространстве шероховатого сплавного электрода при его гальваностатическом селективном растворении, проведенная в [465] для гармонических 2D- и 3D-гофрированных профилей (рис. 3.1 и 3.2), полностью подтверждает сделанное выше предположение (рис. 3.19-3.21).

Отметим, что расхождение $N_A^{\text{II}}|_S, t$ -зависимостей фиксируется и в случае $(D_A \tau_A)^{1/2} / \bar{\lambda} > 1$, но обязательно при временах $(D_A t)^{1/2} / \bar{\lambda} \ll 1$ (рис. 3.18б), когда толщина диффузионной зоны невелика. Однако в данной ситуации отношение

$$\frac{z_A F N_A^v \pi^{1/2} D_A^{\text{II}} S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}} \bar{\lambda}} \cdot \Phi_I'' \cdot \Phi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}) > 1, \quad (3.116)$$

и переходное время настолько велико, что фронт диффузии к моменту τ_A становится уже практически плоским (рис. 3.19). Нормальный поток теперь относится к геометрической площади электрода. Кривые спада поверхностной концентрации идеально гладкого и шероховатого электродов совпадают (рис. 3.18б).

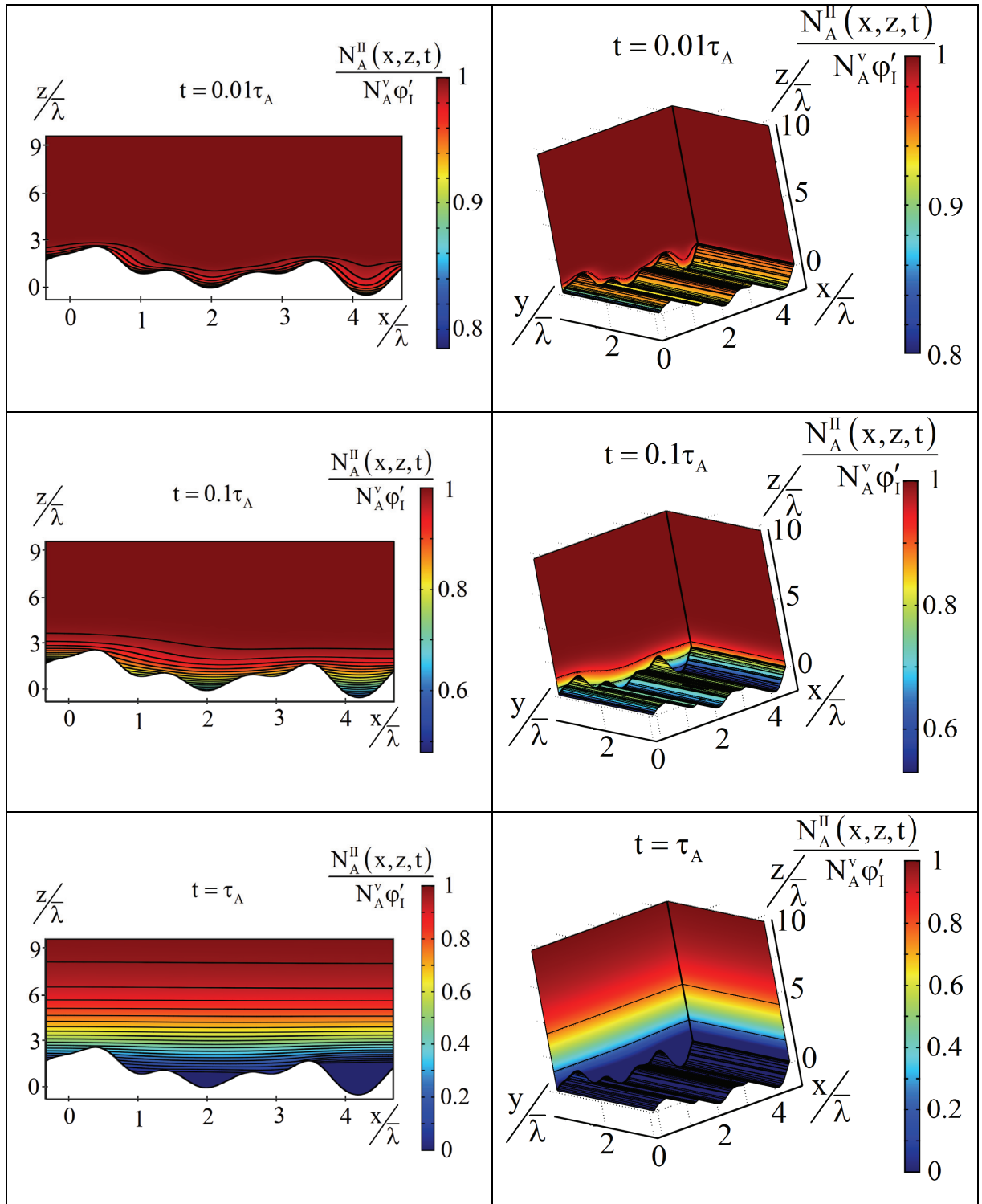


Рис. 3.19. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся в разные моменты времени вблизи 2D- ($f_r = 2.5$) и 3D- ($f_r = 2.0$) гофрированной поверхности *случайного профиля* в ходе гальваностатического СР. Соотношение параметров численного эксперимента

$$\frac{z_A F N_A^V \phi_I^V \pi^{1/2} D_A S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}} \lambda} = 2.35$$

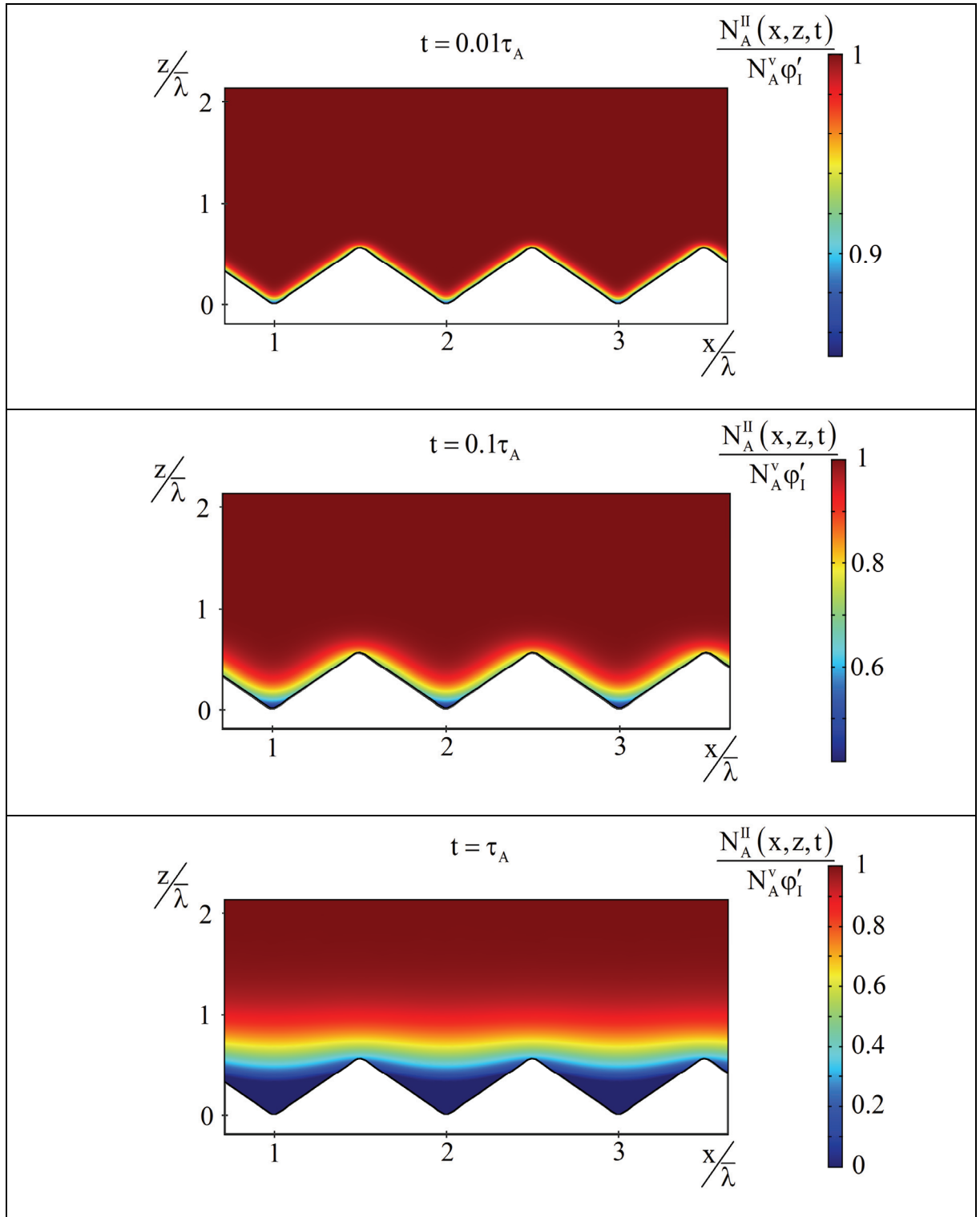


Рис. 3.20. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся в разные моменты времени вблизи 2D-гофрированной пилообразной поверхности ($f_r = 1.5$) в ходе гальваностатического СР. Соотношение параметров численного эксперимента

$$\frac{z_A F N_A^V \phi_I'' \pi^{1/2} D_A S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}} \lambda} = 0.235$$

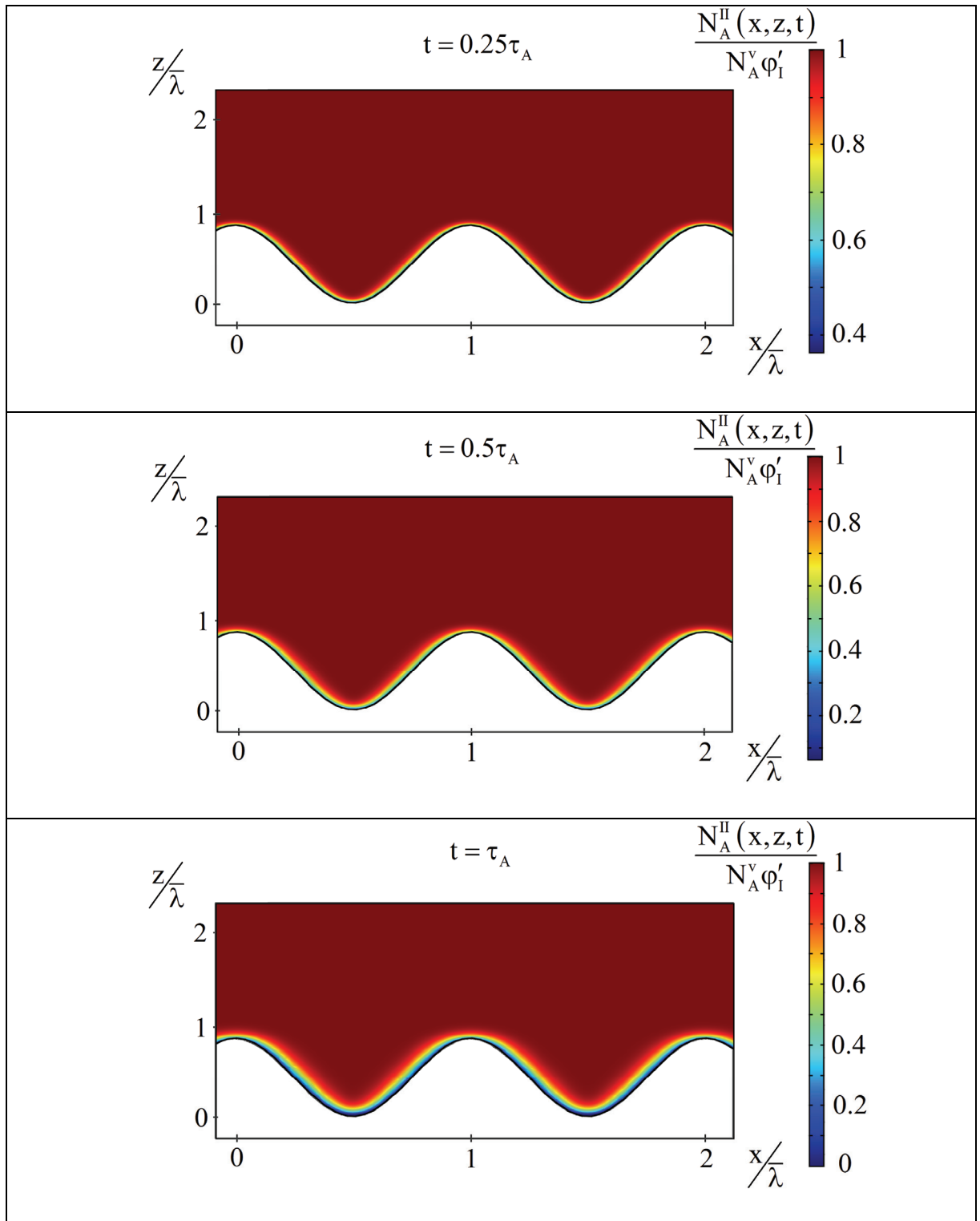


Рис. 3.21. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся в разные моменты времени вблизи 2D-гофрированной синусоидальной поверхности ($f_r = 2$) в ходе гальваностатического СР. Соотношение параметров численного эксперимента

$$\frac{z_A F N_A^v \varphi_I'' \pi^{1/2} D_A S_g}{2 I_A V_m^{\text{all}} \bar{\lambda}} = 0.0235$$

Промежуточное значение $(D_A \tau_A)^{1/2} / \bar{\lambda} \sim 1$ отвечает искривленному диффузионному фронту к моменту $t = \tau_A$, однако, он уже не идентичен по форме шероховатому профилю поверхности (рис. 3.20). Только при таком соотношении силы тока, коэффициента диффузии, исходной концентрации A в сплаве и среднего расстояния между неровностями, когда справедливо условие (3.115), толщина диффузионной зоны остается весьма малой даже к моменту τ_A (рис. 3.21).

Принципиально важно, что выполнению условия (3.115) способствует снижение диффузионной подвижности атомов в сплаве D_A , повышение геометрической плотности парциального анодного тока I_A/S_g и среднего расстояния между неровностями $\bar{\lambda}$. Соответственно ситуация $(D_A \tau_A)^{1/2} / \bar{\lambda} \ll 1$ более вероятна для тугоплавких слабошероховатых сплавов, селективно растворяющихся в интенсивных гальваностатических режимах.

При значениях $D_A = 10^{-15} \div 10^{-20}$ см²/с, характерных для твердофазного диффузионного массопереноса в гомогенных сплавах, в случае $N_A^v \leq 0.50$, $V_m^{\text{all}} = 10$ см³/моль, $f_r \sim 2$ и $\bar{\lambda} \sim 1$ мкм, условие (3.115) выполняется при $I_A/S_g \gg 0.025$ мкА/см², т.е. фактически при любых токах CP , превышающих ошибку экспериментального измерения. При этом параметр $t_1 \sim 10^5 \div 10^{10}$ с, а потому фиксируемые на опыте значения $\tau_A \ll t_1$, и шероховатость при расчете диффузионных параметров может быть учтена простейшим способом по (3.114), так как функция $\varphi_{II}''(t) = \varphi_{II}''(\tau_A) = f_r$.

Для легкоплавких сплавов при весьма малых $\bar{\lambda} \sim 1$ нм в тех же концентрационных пределах параметр $t_1 \sim 10^{-1} \div 10^2$ с, а условие (3.115) выполняется уже только при $I_A/S_g \gg 25$ мкА/см². В таком случае регистрация опытной кривой релаксации перенапряжения производится при условии $t_1 < \tau_A < t_2$, что существенно осложняет процедуру учета шероховатости электродной поверхности. Очевидно, как и в потенциостатическом режиме, для корректного учета эффекта шероховатости в рамках модели II требуется предварительная оценка f_r , D_A и $\bar{\lambda}$. Не менее важен выбор силы тока поляризации и габаритной площади рабочего электрода.

Зависимость переходного времени А,В-сплава от фактора шероховатости необходимо учитывать при анализе критериального параметра Санда $I_A \tau_A^{1/2}$. Принимая во внимание (3.104а), а также (3.105) и (3.107), будем иметь:

$$I_A (\tau_A^{\text{II}})^{1/2} = \text{const} \cdot \varphi_{\text{II}}''(D_A^{\text{II}}, \tau_A^{\text{II}}) = \text{const} \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_A \leq t_1, \\ 1, & \tau_A \geq t_2; \end{cases} \quad (3.117)$$

где $\text{const} = z_A F N_A^v \varphi_I'' \pi^{1/2} (D_A^{\text{II}})^{1/2} S_g / 2 V_m^{\text{all}}$. Таким образом, если $t_1 < \tau_A < t_2$, то условие постоянства $I_A \tau_A^{1/2}$ (т.е. критерий Санда) в случае диффузионно-контролируемого процесса на шероховатом электроде нарушается.

Как и в потенциостатических условиях, в случае хронопотенциометрии А,В-сплавов с фрактальной и статистически шероховатой поверхностью наблюдается [465] геометрическое масштабирование диффузионной зоны (рис. 3.22 и 3.23). При этом транзист функции шероховатости не аппроксимируется уравнением (3.103), так как область спада $\varphi_{\text{II}}''(t)$ заметно уширяется (рис. 3.24 и 3.25). Границы этой области t_1 и t_2 могут быть оценены, как и прежде, по формулам (3.54) и (3.55), причем нижняя граница (t_1) определяется наиболее коротковолновой ($\lambda = \lambda_{\min}$), а верхняя – наиболее длинноволновой ($\lambda = \lambda_{\max}$) шероховатостью.

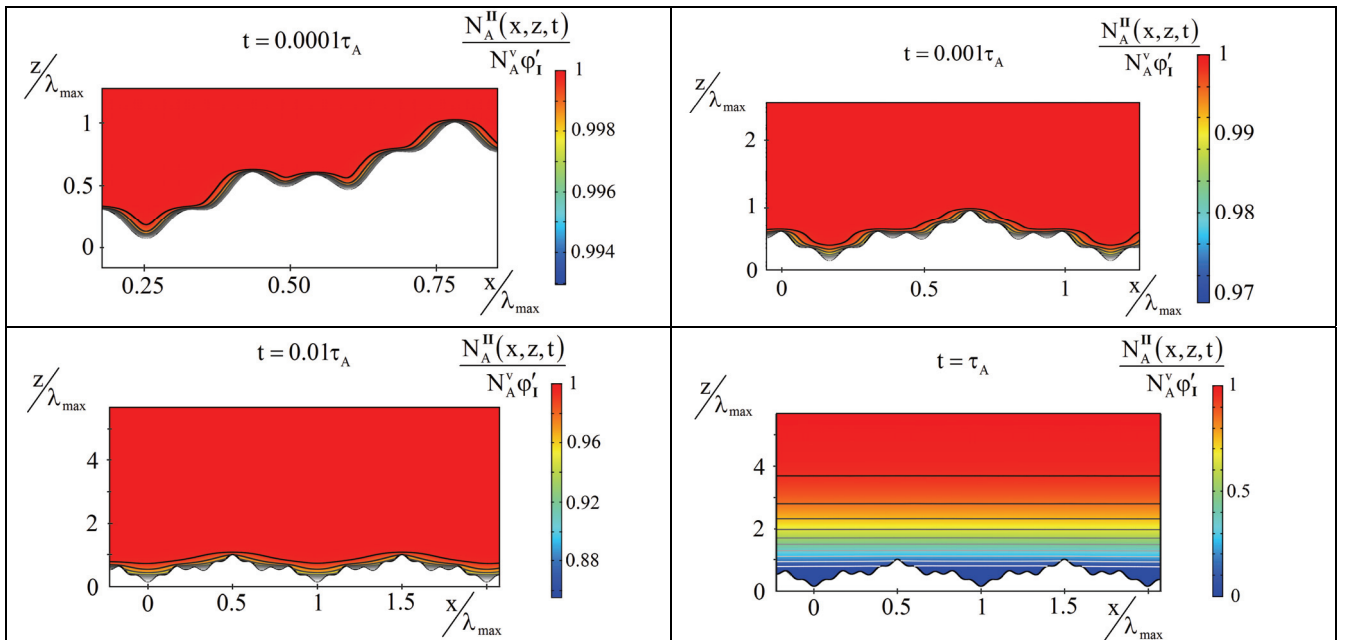


Рис. 3.22. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся в разные моменты времени вблизи электродной поверхности, моделируемой *фрактальной* функцией $W_{1.5,2,3}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$ ($\lambda_{\min} = 0.11 \lambda_{\max}$; $\bar{\epsilon} = 0.25 \lambda_{\max}$) в ходе гальваностатического СР. Отношение параметров численного эксперимента $z_A F N_A^v \varphi_I'' \pi^{1/2} D_A S_g / 2 I_A V_m^{\text{all}} \bar{\lambda} = 1.2$

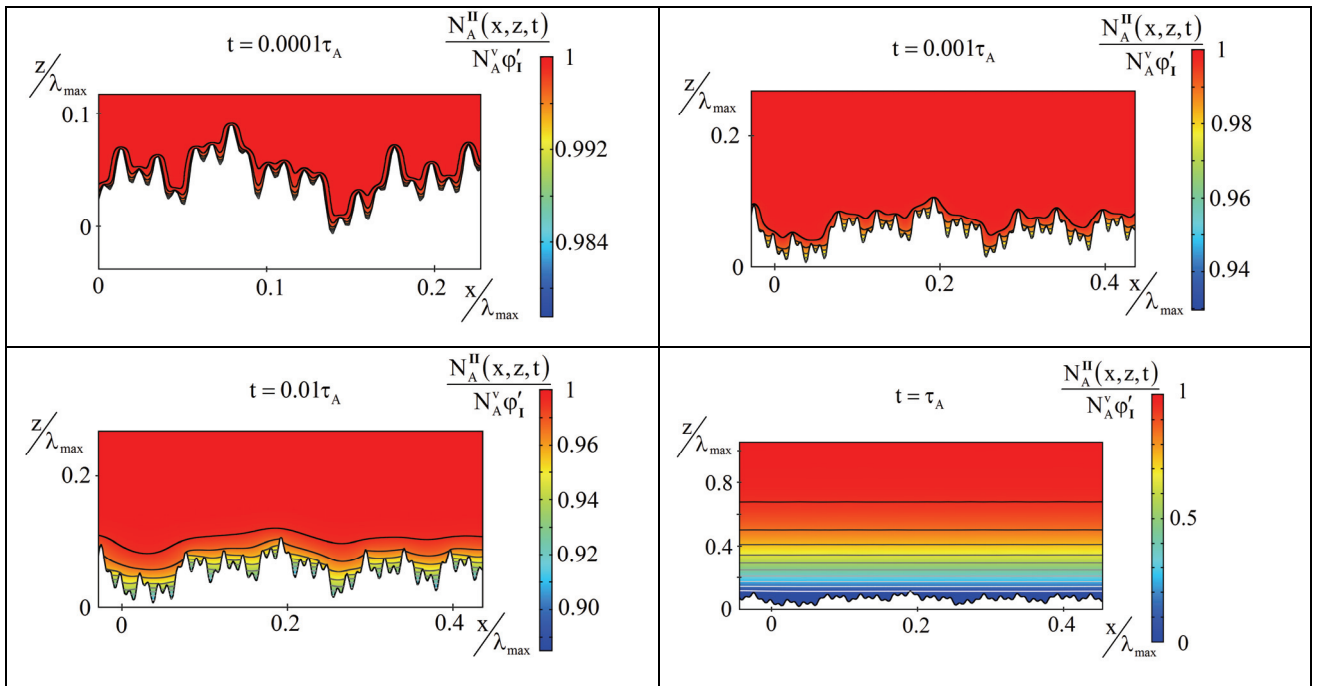


Рис. 3.23. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся в разные моменты времени вблизи *статистически шероховатой* электродной поверхности, моделируемой функцией Вейерштрасса-Мандельброта $W_{1.9,7,2}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$ ($\lambda_{\min} = 0.01\lambda_{\max}$; $\bar{\epsilon} = 0.025\lambda_{\max}$), в ходе гальваностатического СР. Отношение параметров численного эксперимента $z_A FN_A^v \phi_I'' \pi^{1/2} D_A S_g / 2 I_A V_m^{\text{all}} \bar{\lambda} = 0.2$

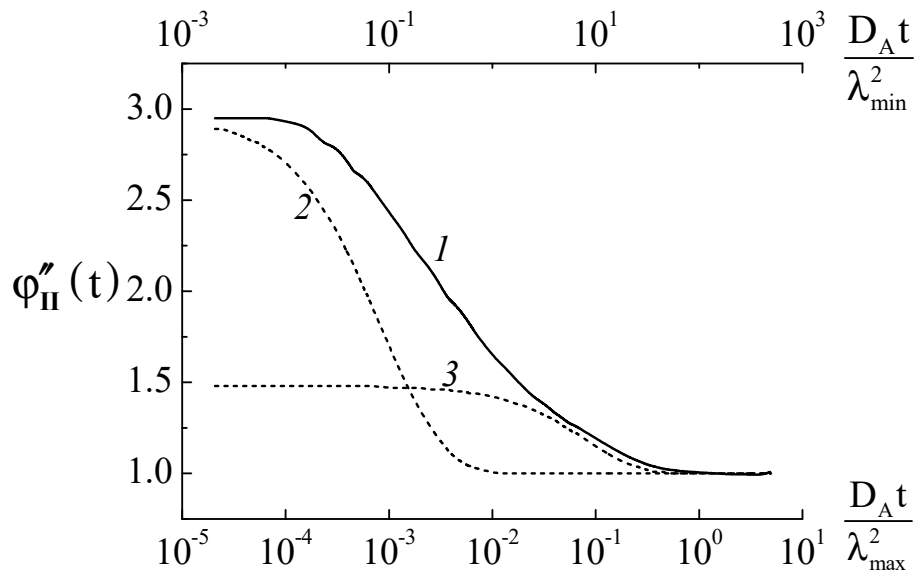


Рис. 3.24. Зависимость функции шероховатости $\phi''(t)$ для *фрактальной* поверхности (1), описываемой функцией Вейерштрасса $W_{1.5,2,3}(\bar{\epsilon}, \lambda_{\max}, x)$ с $f_r = 2.95$ ($\lambda_{\min} = 0.11\lambda_{\max}$; $\bar{\epsilon} = 0.25\lambda_{\max}$), а также для *синусоидального* гофра с $f_r = 2.95$, $\bar{\lambda} = \lambda_{\min}$ (2) и $f_r = 1.5$, $\bar{\lambda} = \lambda_{\max}$ (3) от безразмерных временных параметров

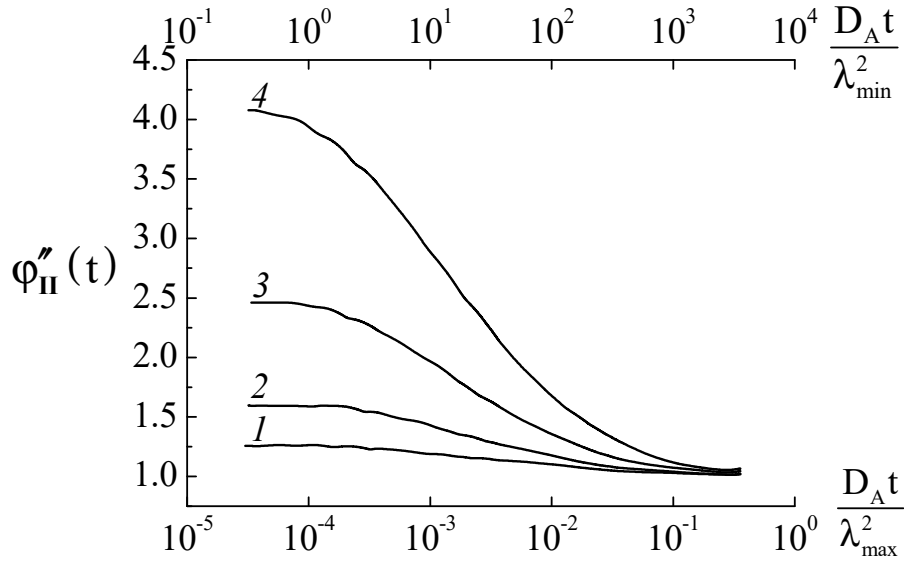


Рис. 3.25. Зависимость функции шероховатости $\varphi_{II}''(t)$ для статистически шероховатой поверхности, описываемой функцией Вейерштрасса-Мандельброта $W_{R_f,7,2}(\bar{\varepsilon}, \lambda_{\max}, x)$ с $R_f = 1.3$ (1), 1.5 (2) 1.7 (3) и 1.9 (4), ($\lambda_{\min} = 0.01\lambda_{\max}$; $\bar{\varepsilon} = 0.025\lambda_{\max}$) от безразмерных временных параметров

В рамках **модели III** принимается во внимание эффект смещения поверхности раздела фаз. В приближении идеально гладкого электрода в отсутствие поверхностной сегрегации ($\varphi_I'' = 1$) система уравнений (3.22), дополненная условием неизменности диффузионного потока на подвижной границе, решена в [279] методом преобразований Лапласа. Соответствующие выражения для концентраций, скорректированные нами с учетом эффекта поверхностной сегрегации заменой в начальном условии $N_A^v \rightarrow N_A^v \{1 + (\varphi_I'' - 1)\delta[z - z_b(t)]\}$, принимают следующий вид [465]:

$$N_A^{III}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = 1 - (1 - N_A^v \varphi_I'') \cdot e^{\gamma_A^2 t / \tau_A^{III}} \cdot \operatorname{erfc} \left[-\gamma_A (t / \tau_A^{III})^{1/2} \right], \quad (3.118)$$

$$N_{A^{Z_{A+}}}^{III}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = 1 - (1 - N_{A^{Z_{A+}}}^v) e^{\gamma_{A^{Z_{A+}}}^2 t / \tau_{A^{Z_{A+}}}^{III}} \operatorname{erfc} \left[\gamma_{A^{Z_{A+}}} (t / \tau_{A^{Z_{A+}}}^{III})^{1/2} \right]. \quad (3.119)$$

Здесь

$$(\tau_A^{III})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_A (\tilde{D}^{III})^{1/2} S_g}{I_A V_m^{\text{all}}}, \quad (3.120) \quad (\tau_{A^{Z_{A+}}}^{III})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_{A^{Z_{A+}}} (D_{A^{Z_{A+}}}^{III})^{1/2} S_g}{I_A V_m^{\text{sol}}}, \quad (3.121)$$

а численный параметр γ_i определяется условием:

$$e^{\gamma_i^2} \operatorname{erfc}(-\gamma_i) = (1 - N_i^0)^{-1}, \quad (3.122)$$

в котором $N_i^0 = N_A^v \phi_I''$ или $N_{A^{Z_{A^+}}}^v$. Толщина диффузионного слоя в сплаве к моменту достижения переходного времени на электроде с идеально гладкой плоской поверхностью может быть рассчитана по формуле типа (3.92):

$$\delta^{\text{III}}(\tau_A^{\text{III}}) = \frac{N_A^v \phi_I''}{\left. \frac{\partial N_A^{\text{III}}(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0; t=\tau_A^{\text{III}}}} = \frac{N_A^v \phi_I'' \cdot (\tilde{D}^{\text{III}} \tau_A^{\text{III}})^{1/2}}{\gamma_A}. \quad (3.123)$$

Учтем, что при $N_A^v \phi_I'' \leq 0.7$ и $N_{A^{Z_{A^+}}}^v \rightarrow 0$ величины $\gamma_A < 1$ и $\gamma_{A^{Z_{A^+}}} \rightarrow \pi^{1/2} N_{A^{Z_{A^+}}}^v / 2$. Разложим (3.118) и (3.119) в ряд и, пренебрегая членами $\sim \gamma_A^4$ и $\sim \gamma_{A^{Z_{A^+}}}^2$, получим:

$$N_A^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = N_A^v \phi_I'' \cdot \left\{ 1 - \frac{1 - N_A^v \phi_I''}{N_A^v \phi_I''} \left(\frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right)^{1/2} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right] \right\}, \quad (3.124)$$

$$N_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{III}}(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = N_{A^{Z_{A^+}}}^v \left[1 + \left(t / \tau_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{III}} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.125)$$

Подставляя (3.124) и (3.125) в (3.84) и (3.86), приходим к хронопотенциограммам обратимого и необратимого процессов на идеально гладком электроде:

$$\eta_{\text{rev}}^{\text{III}}(t) = \eta_{\text{rev}}(\bar{t}) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left\{ \left(\frac{\tau_A^{\text{III}}}{t} \right)^{1/2} \frac{N_A^v \phi_I''}{1 - N_A^v \phi_I''} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{\tau_A^{\text{III}}}{t} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right]^{-1} - 1 \right\}, \quad (3.126)$$

$$\eta_{\text{irr}}^{\text{III}}(t) = \eta_{\text{irr}}(0) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left\{ 1 - \frac{1 - N_A^v \phi_I''}{N_A^v \phi_I''} \left(\frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right)^{1/2} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{t}{\tau_A^{\text{III}}} \right] \right\}. \quad (3.127)$$

Как и в случае хроноамперометрии, шероховатость поверхности электрода при гальваностатическом СР сплава со смещающейся поверхностью раздела в модели **III** принимали во внимание, считая постоянной скорость смещения межфазной границы во всех точках поверхности, т.е. $z_b(x, y, t) = z_b(t)$. Согласно вы-

водам модели II, на шероховатом электроде данное допущение справедливо в двух предельных случаях: если $t \geq t_2$ или $t \leq t_1$, где t_1 и t_2 – границы области нелинейного спада функции шероховатости $\varphi''_{II}(t)$ во времени [467]. В таком случае переходное время и толщина диффузионной зоны определяются соотношениями:

$$(\tau_A^{III})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_A (\tilde{D}^{III})^{1/2} S_g}{I_A V_m^{all}} \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_A \leq t_1; \\ 1, & \tau_A \geq t_2, \end{cases} \quad (3.128)$$

$$(\tau_{A^{z_{A^+}}}^{III})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_{A^{z_{A^+}}} (D_{A^{z_{A^+}}}^{III})^{1/2} S_g}{I_A V_m^{sol}} \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_{A^{z_{A^+}}} \leq t_1; \\ 1, & \tau_{A^{z_{A^+}}} \geq t_2, \end{cases} \quad (3.129)$$

$$\delta^{III}(\tau_A) = N_A^v (\tilde{D}^{III} \tau_A^{III})^{1/2} \varphi''_I / \gamma_A. \quad (3.130)$$

Уравнения анодных хронопотенциограмм обратимого и необратимого процессов СР, в свою очередь модифицированные с учетом эффекта шероховатости, принимают следующий вид:

$$\eta_{rev}^{III}(t) = \eta_{rev}(\bar{t}) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left\{ \left(\frac{\tau_A^{III}}{t} \right)^{1/2} \cdot \frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)} \cdot \frac{N_A^v \varphi''_I}{1 - N_A^v \varphi''_I} \cdot \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{t}{\tau_A^{III}} \right)^{1/2} \frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{t}{\tau_A^{III}} \left[\frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})} \right]^2 \right]^{-1} - 1 \right\}, \quad (3.131)$$

$$\eta_{irr}^{III}(t) = \eta_{irr}(0) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left\{ 1 - \left(\frac{t}{\tau_A^{III}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})} \frac{1 - N_A^v \varphi''_I}{N_A^v \varphi''_I} \cdot \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{t}{\tau_A^{III}} \right)^{1/2} \frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{t}{\tau_A^{III}} \left[\frac{\varphi''_{II}(D_A^{III}, t)}{\varphi''_{II}(D_A^{III}, \tau_A^{III})} \right]^2 \right] \right\} \quad (3.132)$$

и включают функции шероховатости в асимптотической форме:

$$\varphi_{II}''(D_A^{III}, \tau_A) = \begin{cases} f_r, & \tau_A \leq t_1, \\ 1, & \tau_A \geq t_2; \end{cases} \quad (3.133) \quad \varphi_{II}''(D_A^{III}, t) = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3.134)$$

Степень обратимости стадии ионизации при растворении компонента А из А,В-сплава со смещающейся шероховатой поверхностью раздела можно установить сопоставлением экспериментальных кривых релаксации перенапряжения с формулами (3.131) и (3.132). При этом предварительно необходимо оценить параметры t_1 и t_2 по (3.54) и (3.55), а также определить γ_A из (3.122), имея экспериментально найденное значение τ_A .

Решение системы уравнений (3.24), учитывающей релаксацию дефектности поверхностного слоя сплава и дополненной условием неизменности потока (3.87) на идеально гладкой подвижной поверхности раздела, найдено в [126,127,129]. Поверхностная концентрация электроотрицательного компонента с учетом эффекта поверхностной сегрегации при условии $N_A^v \varphi_I'' \leq 0.7$ описывается выражением:

$$N_A(z, t) \Big|_{z=z_b(t)} = N_A^v \varphi_I'' \left\{ 1 - \left(\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right)^{1/2} \frac{1 - N_A^v \varphi_I''}{N_A^v \varphi_I''} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right] \right\}, \quad (3.135)$$

а для A^{Z_A+} остается справедливым (3.125). Наиболее вероятные каналы гибели моновакансий – на структурных дефектах и с образованием бивакансионных комплексов – отражаются в (3.135) через отношение $\theta(t)/\theta(\tau_A)$:

$$\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} = \frac{\ln \{ 1 + k_2 N_{\square}(0) \tau_{\square} [1 - \exp(-t/\tau_{\square})] \}}{\ln \{ 1 + k_2 N_{\square}(0) \tau_{\square} [1 - \exp(-\tau_A/\tau_{\square})] \}}. \quad (3.136)$$

Переходное время теперь подчиняется формуле

$$(\tau_A)^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_A [\tilde{D}(0)]^{1/2}}{I_A V_m^{\text{all}}} S_g, \quad (3.137)$$

в то время как кривые релаксации анодного перенапряжения описываются уравнениями

$$\eta_{\text{rev}}(t) = \eta_{\text{rev}}(\bar{t}) - \frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left\{ \left(\frac{\theta(\tau_A)}{\theta(t)} \right)^{1/2} \frac{N_A^v \varphi_I''}{1 - N_A^v \varphi_I''} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right]^{-1} - 1 \right\}, \quad (3.138)$$

$$\eta_{\text{irr}}(t) = \eta_{\text{irr}}(0) - \frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left\{ 1 - \left(\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right)^{1/2} \frac{1 - N_A^v \varphi_I''}{N_A^v \varphi_I''} \left[\frac{2\gamma_A}{\pi^{1/2}} + \gamma_A^2 \left(\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right)^{1/2} + \frac{4\gamma_A^3}{3\pi^{1/2}} \frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right] \right\}. \quad (3.139)$$

Толщина диффузионной зоны определяется по (3.123) с заменой \tilde{D} на $\tilde{D}(0)$:

$$\delta(\tau_A) = N_A^v \varphi_I'' [\tilde{D}(0) \tau_A]^{1/2} / \gamma_A. \quad (3.140)$$

В **модели IV** релаксация вакансионной подсистемы в диффузионной зоне, смещение фронта диффузии и шероховатость поверхности электрода рассматриваются нами как независимые эффекты. При $\tau_A \ll \tau_{\square}$ и $\tau_A \ll [k_2 N_{\square}(0)]^{-1}$ отношение $\theta(t)/\theta(\tau_A)$ становится равным t/τ_A , т.е. релаксация дефектности поверхностного слоя фактически не успевает проявляться за короткое время регистрации кривой релаксации перенапряжения сплава. При этом шероховатость учитывается с помощью формул (3.128), (3.131), (3.132) вместо (3.137)-(3.139) с заменой $\tilde{D}(0)$ на \tilde{D} . Предполагая, что одинаковый отклик эффекта шероховатости в форме хронопотенциограммы сохраняется при любых τ_A , переходные времена по сплаву и раствору можно определить соотношениями [465]:

$$(\tau_A^{\text{IV}})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_A [\tilde{D}^{\text{IV}}(0)]^{1/2}}{I_A V_m^{\text{all}}} S_g \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_A \leq t_1; \\ 1, & \tau_A \geq t_2, \end{cases} \quad (3.141)$$

$$(\tau_{A^{z_{A^+}}}^{\text{IV}})^{1/2} = \frac{z_A F \gamma_{A^{z_{A^+}}} (D_{A^{z_{A^+}}}^{\text{IV}})^{1/2}}{I_A V_m^{\text{sol}}} S_g \cdot \begin{cases} f_r, & \tau_{A^{z_{A^+}}} \leq t_1; \\ 1, & \tau_{A^{z_{A^+}}} \geq t_2, \end{cases} \quad (3.142)$$

$$\delta^{\text{IV}}(\tau_A) = N_A^v \varphi_I'' [\tilde{D}^{\text{IV}}(0) \tau_A^{\text{IV}}]^{1/2} / \gamma_A. \quad (3.143)$$

При этом анодные кривые релаксации перенапряжения описываются выражениями (3.138) и (3.139), в которых отношение $[\theta(t)/\theta(\tau_A)]^{1/2}$ следует заменить на

$$\left[\frac{\theta(t)}{\theta(\tau_A)} \right]^{1/2} \frac{\varphi_{\text{II}}''(D_A, t)}{\varphi_{\text{II}}''(D_A, \tau_A)} \text{ с функциями шероховатости (3.133) и (3.134).}$$

3.4. Потенциодинамический режим растворения

Допустим, что вольтамперометрический отклик сплавного электрода при его селективном растворении регистрируется при линейном изменении потенциала сплава $E(t)$ во времени:

$$E(t) = E(0) + v \cdot t, \quad (3.144)$$

или в терминах перенапряжения

$$\eta(t) = E(t) - E(0) = v \cdot t. \quad (3.145)$$

Здесь, как и прежде, $E(0)$ – бестоковый потенциал, $v = dE(t)/dt$ – скорость сканирования потенциала; принимается, что $v = \text{const}$.

Кинетическая ситуация, когда перенос заряда необратим и осложнен диффузионным массопереносом, достаточно подробно изучена и отражена в литературе [112,113,471]. В связи с этим в рамках **модели 0**, пренебрегающей адсорбционным накоплением компонентов и шероховатостью межфазной поверхности, учитывали [472] возможность реализации иного, специфичного для СР смешанно-кинетического режима ионизации электроотрицательного компонента. Предполагали, что массоперенос атомов А в сплаве и катионов $A^{Z_A^+}$ в растворе осуществляется с сопоставимыми скоростями, а стадия переноса заряда обратима.

Концентрации диффузантов в таком случае удовлетворяют системе уравнений (3.19), дополненной уравнением Нернста (3.84), однако теперь зависимость перенапряжения от времени задается формулой (3.145). Используя метод Лапласа-Карсона, получили следующие выражения для расчета концентраций А и ионов $A^{Z_A^+}$ при потенциодинамическом СР бинарного сплава [472]:

$$N_A^0(z, t) = N_A^v \left\{ 1 + \int_0^t B_{0,A}^0(u) \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{2[D_A^0(t-u)]^{1/2}} \right] du \right\}, \quad (3.146)$$

$$N_{A^{Z_A^+}}^0(z, t) = N_{A^{Z_A^+}}^v \left\{ 1 - \frac{1}{\Lambda} \int_0^t B_{0,A}^0(u) \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{2[D_A^0(t-u)]^{1/2}} \right] du \right\}. \quad (3.147)$$

Здесь

$$B_{0,A}^0(u) = -\frac{z_A F}{RT} v \cdot \Lambda (1 + \Lambda) \cdot e^{\frac{z_A F}{RT} v u} \left[1 + \Lambda e^{\frac{z_A F}{RT} v u} \right]^{-2}, \quad (3.148)$$

u – переменная интегрирования, а Λ определяется формулой (3.34).

Уравнение вольтамперограммы получаем, подставляя (3.146) в выражение для силы тока в системе (3.22) и используя замену $vt = \eta$:

$$I_A^0(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2} N_A^v (D_A^0)^{1/2} S_g (1 + \Lambda) \Lambda}{(\pi RT)^{1/2}} v^{1/2} \cdot \int_0^{\frac{z_A F \eta}{RT}} e^{\frac{z_A F v \tau}{RT}} \left[\frac{z_A F \eta}{RT} - \frac{z_A F v \tau}{RT} \right]^{-1/2} \left[1 + \Lambda e^{\frac{z_A F v \tau}{RT}} \right]^{-2} d\left(\frac{z_A F v \tau}{RT} \right). \quad (3.149)$$

При условии $\Lambda \rightarrow 0$ выражение (3.149) принимает вид вольтамперограммы растворения металла A в режиме жидкофазной диффузии:

$$I_A^0(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2} (D_{A^{z_A^+}}^0)^{1/2} N_{A^{z_A^+}}^v S_g}{V_m^{\text{sol}} (RT)^{1/2}} v^{1/2} e^{\frac{z_A F \eta}{RT}} \operatorname{erf} \left[\left(\frac{z_A F \eta}{RT} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.150)$$

Напротив, если $\Lambda \gg 1$, то при любых анодных перенапряжениях (3.149) упрощается до уравнения вольтамперограммы процесса, контролируемого твердофазным диффузионным массопереносом:

$$I_A^0(\eta) = \frac{2(z_A F)^{3/2} S_g N_A^v (D_A^0)^{1/2}}{V_m^{\text{all}} (\pi RT)^{1/2}} v^{1/2} \cdot e^{-\frac{z_A F \eta}{RT}} \cdot \operatorname{erfi} \left[\left(\frac{z_A F \eta}{RT} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.151)$$

Здесь комплексный интеграл ошибок $\operatorname{erfi}(x) = -i \operatorname{erf}(ix)$ включает мнимую единицу i . Функция $2 \exp(-z_A F \eta / RT) \operatorname{erfi} \left[(z_A F \eta / RT)^{1/2} \right] / \pi^{1/2}$ принимает максимальное значение 0.611 при $z_A F \eta_{\text{max}} / RT = 0.854$. Зависимость силы тока от перенапряжения при $\Lambda \gg 1$ принимает характерную форму кривой с экстремумом (рис. 3.26), высота которого (ток пика) определяется выражением:

$$I_{A,\text{max}}^0 = \frac{0.611 (z_A F)^{3/2} S_g N_A^v (D_A^0)^{1/2}}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} v^{1/2}, \quad (3.152)$$

а перенапряжение и потенциал максимума не зависят от скорости сканирования v .

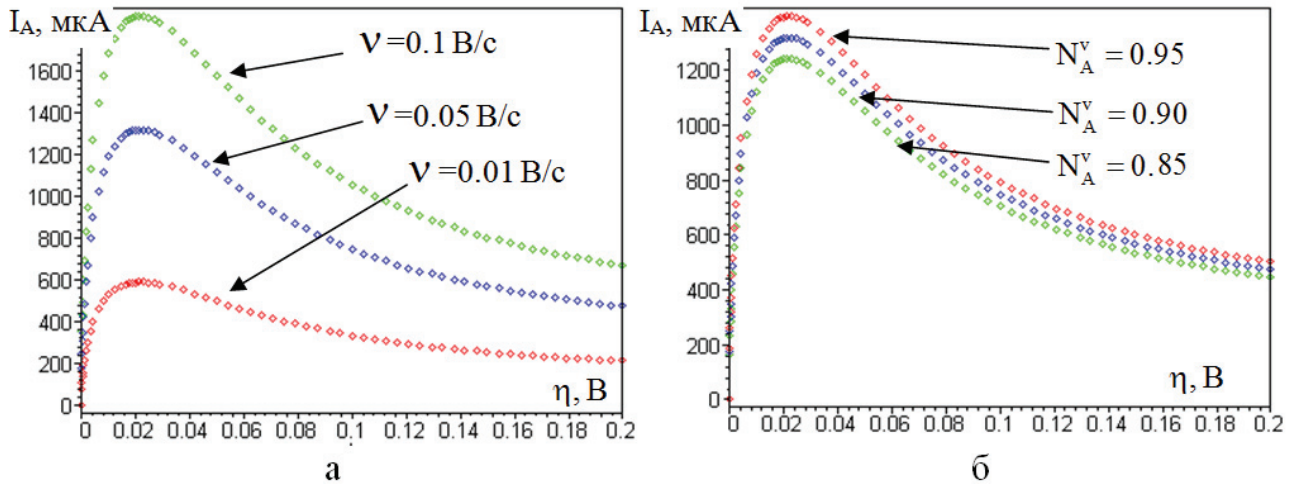


Рис. 3.26. Расчетные $I_A, \eta(t)$ -кривые СР А,В-сплавов, полученные в рамках модели **0**: а) при разных скоростях сканирования потенциала ($N_A^v = 0.90$); б) для сплавов с разным содержанием электроотрицательного компонента ($v = 0.05$ В/с). Принято, что $z_A = 1$; $S_g = 1$ см²; $D_A = 3.6 \cdot 10^{-14}$ см²/с; $V_m^{\text{all}} = 10$ см³/моль; $T = 298$ К

Толщина твердофазной диффузионной зоны, сформированной к моменту достижения перенапряжения максимума, может быть оценена по формуле (3.38):

$$\delta^0(t_{\text{max}}) = \frac{N_A^v}{\left. \frac{\partial N_A^0(t)}{\partial z} \right|_{z=0; t=t_{\text{max}}}} = \frac{(D_A^0)^{1/2} (e^{z_A F \eta_{\text{max}} / RT} - 1)}{(z_A F v / RT)^{1/2} \cdot \text{erfi} \left[(z_A F \eta_{\text{max}} / RT)^{1/2} \right]}. \quad (3.153)$$

Видно, что эффективная толщина определяется не только коэффициентом диффузии, но и перенапряжением максимума, а также скоростью сканирования потенциала. С течением времени и ростом перенапряжения δ монотонно растёт.

Очевидно, по значению критериального параметра Λ можно судить о вероятности реализации такого кинетического режима, в котором диффузия атомов А в сплаве становится контролирующей стадией СР в условиях обратимости стадии разряда/ионизации.

Вольтамперограммы сплава рассчитывали на компьютере по уравнению (3.149) для модельной сплавной системы – твердого металлического А,В-раствора варьируемого состава, находящегося в контакте с электролитом, содержащим ионы A^{z_A+} в концентрации $c_{A^{z_A+}}^v$ от 10^{-6} до 10^{-2} моль/дм³. Примеры – морфологически устойчивые сплавы систем Cu-Pd, Ag-Pd, Cu-Au, Ag-Au [127], селективно растворяющиеся в растворах соответствующих солей. Коэффициент

твердофазной диффузии изменяли в широком интервале значений $D_A = 10^{-20} \div 10^{-13}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а коэффициент диффузии ионов в растворе $D_{A^{z_A^+}}$ считали постоянным и равным 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$.

Оказалось, что если концентрация ионов $A^{z_A^+}$ в растворе относительно низка, то I, η -кривые, полученные для случаев СР А,В-сплава и электрохимического растворения чистого металла в жидкофазно-диффузионном режиме, совпадают вплоть до $z_A F \eta / RT \sim 1$ (рис. 3.27, кривые 1 и 2). При столь невысоких перенапряжениях вольтамперометрический максимум, как и следует из уравнения (3.150), не регистрируется. Пик формируется только на анодной поляризационной кривой сплава, и лишь при значительно более положительных η [465].

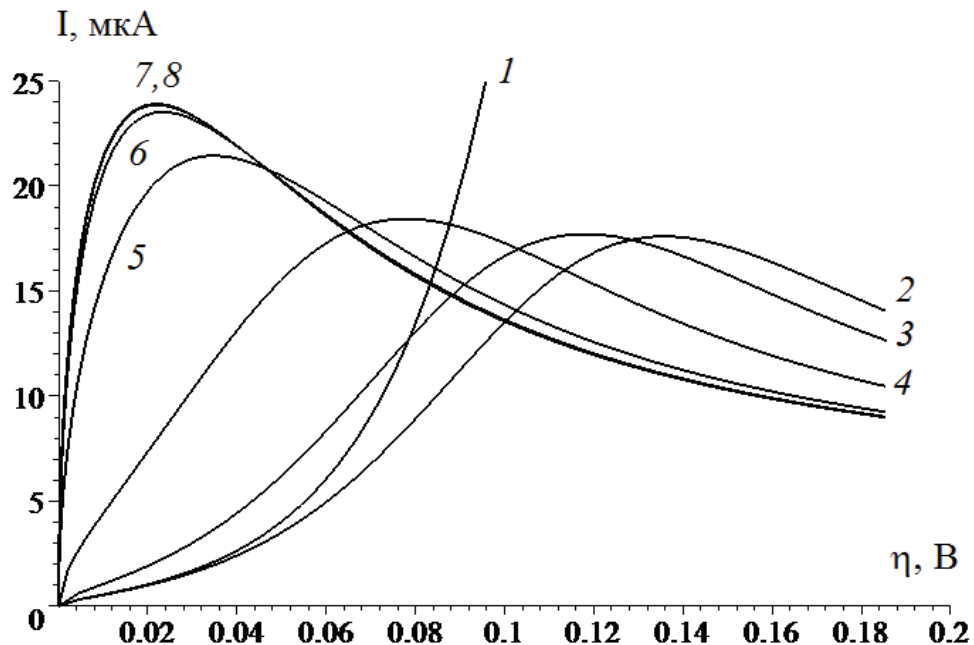


Рис. 3.27. Вольтамперограммы анодного растворения чистого металла А (1) и избирательного растворения бинарного сплава (2÷8), рассчитанные: (1) – по выражению (3.150); (2÷7) – по выражению (3.149); (8) – по выражению (3.151) при разных ионных концентрациях $c_{A^{z_A^+}}^v = 10^{-6}$ (1, 2); $2 \cdot 10^{-6}$ (3); 10^{-5} (4); 10^{-4} (5); 10^{-3} (6); 10^{-2} (7) моль/дм³ для $z_A = 1$; $T = 298$ К; $v = 0.1$ В/с; $D_{A^{z_A^+}} = 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $D_A = 10^{-17}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $N_A^v = 0.65$; $V_m^{\text{all}} = 10$ $\text{см}^3/\text{моль}$

При увеличении концентрации ионов $A^{z_A^+}$ сила тока, найденная при $\eta = \text{const}$, растет (рис. 3.27, кривые 5-8), но лишь для $c_{A^{z_A^+}}^v \geq 10^{-5}$ моль/дм³ и при небольшом перенапряжении. Отметим, что варьирование ионной концентрации

приводит к изменению перенапряжения максимума тока на I, η -кривой: параметр η_{\max} заметно облагораживается при уменьшении $c_{A^{z_A+}}^v$. Нелинейный аппроксимационный анализ показывает, что положение вольтамперометрического пика определяется соотношением:

$$\frac{z_A F \eta_{\max}}{RT} = \begin{cases} 0.854, & \text{если } \Lambda > 100; \\ 0.854 + 0.724/\Lambda, & \text{если } 1 < \Lambda < 100; \\ 1.113 - \ln \Lambda, & \text{если } \Lambda < 1. \end{cases}$$

Таким образом, увеличение $c_{A^{z_A+}}^v$ до значений, соответствующих неравенству $\Lambda \geq 100$, обеспечивает уже совпадение вольтамперограмм, полученных для бинарного сплава по выражениям смешанно-кинетического (3.149) и сугубо твердофазно-диффузионного режимов (3.151) (рис. 3.27, кривые 7 и 8). При этом концентрация ионов не влияет на перенапряжение максимума, которое равно значению $\eta_{\max} = 0.854 RT / z_A F$, справедливому для контроля СР стадией твердофазного массопереноса.

Итак, если на вольтамперограмме регистрируется максимум тока, на положение которого не влияет значение Λ , т.е. концентрация и коэффициенты диффузии атомов A и ионов A^{z_A+} , можно сделать вывод о заметном вкладе твердофазной диффузии в кинетику СР бинарного сплава. Когда $\Lambda < 1$, то такой вклад почти отсутствует; если $1 < \Lambda < 100$, то он сопоставим с вкладом диффузии ионов в растворе; наконец, при $\Lambda > 100$ такой вклад равен 100%. Очевидно, что величина этого вклада определяется не только концентрацией ионов в растворе, но и диффузионной подвижностью атомов в сплаве и ионов в растворе. Так, если D_A сравнительно велик, то при $D_{A^{z_A+}} = \text{const}$ вольтамперограммы для чистого металла A и A, B -сплава близки (рис. 3.28, кривые 1-3). Как следствие, при прочих равных условиях СР в режиме замедленного жидкофазного массопереноса будет наиболее характерно для легкоплавких сплавов, характеризующихся высокими коэффициентами диффузии компонентов.

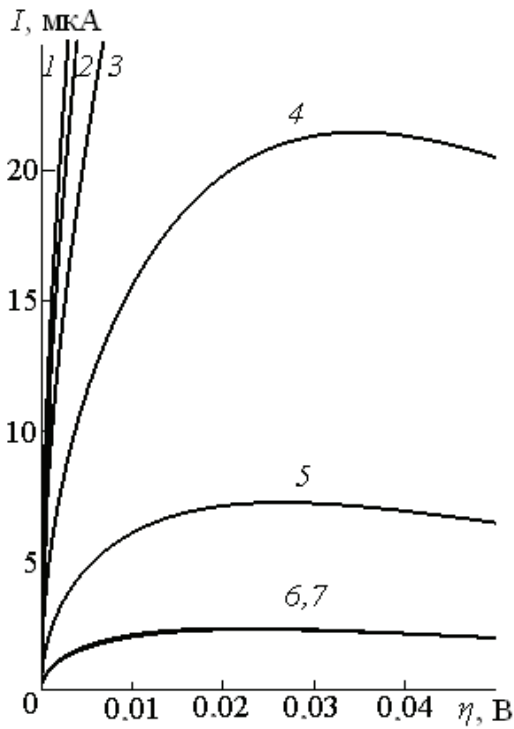


Рис. 3.28. Вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2 - 7), полученные: (1) – по выражению (3.150); (2 ÷ 6) – по выражению (3.149); (7) – по выражению (3.151) при разных подвижностях атомов в твердой фазе сплава $D_A = 10^{-15}$ (2); 10^{-16} (3); 10^{-17} (4); 10^{-18} (5); 10^{-19} (6, 7) $\text{см}^2/\text{с}$ для $z_A = 1$; $T = 298$ К; $v = 0.1$ В/с; $D_{A^{z_A^+}} = 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $N_A^v = 0.65$; $V_m^{\text{all}} = 10$ $\text{см}^3/\text{моль}$; $c_{A^{z_A^+}}^v = 10^{-4}$ $\text{моль}/\text{дм}^3$

Появление на расчетной I, η -кривой максимума тока, высота и перенапряжение которого постепенно снижаются по мере уменьшения D_A , справедливо для тугоплавких сплавов с низкими значениями D_A (рис. 3.28, кривые 4 и 5). Ясно, что как и в случае роста $c_{A^{z_A^+}}^v$, это вызвано ростом параметра Λ . При очень низких D_A , когда $\Lambda \geq 100$, контролирующей стадией становится диффузия в твердой фазе сплава, причем снова выполняется условие $\eta_{\text{max}} = \text{const}$ (рис. 3.28, кривые 6 и 7).

Химический состав сплава оказывает значительно меньшее влияние на кинетическую ситуацию, нежели $c_{A^{z_A^+}}^v$ и D_A , хотя критериальный параметр Λ и меняется с атомной долей металла А в твердой фазе (рис. 3.29). Это можно объяснить тем, что смена кинетического контроля от диффузии в растворе к массопереносу в сплаве может быть вызван изменением N_A^v не менее чем в 1000 раз (при неизменности $c_{A^{z_A^+}}^v$, $D_{A^{z_A^+}}$ и D_A), так как только в таком случае условие $\Lambda < 1$ меняется на $\Lambda \geq 100$. В принципе, такое изменение атомной доли достижимо, если использовать сплавы, богатые компонентом А, с одной стороны, и построенные на основе В – с другой. Однако такие системы являются практически чистыми компонентами А и В, что не позволит выявить на них специфические особенности кинетики СР.

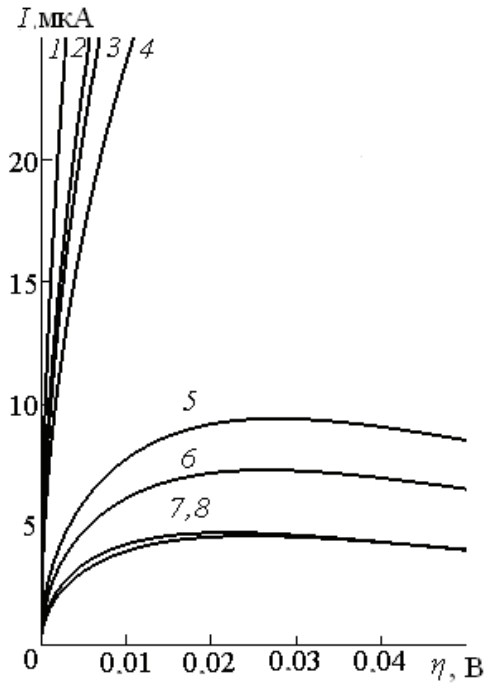


Рис. 3.29. Вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2 - 8), полученные: (1) – по выражению (3.150); (2÷7) – по выражению (3.149); (8) – по выражению (3.151) для легкоплавких ($D_A=10^{-16}$ (2÷4) $\text{см}^2/\text{с}$) и тугоплавких ($D_A = 10^{-18}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (5÷8)) сплавов с $N_A^v = 0.85$ (2,5); 0.65 (3,6); 0.40 (4,7,8) ($V_m^{\text{all}} = 10$ $\text{см}^3/\text{моль}$) для $z_A = 1$; $T=298$ К; $v=0.1$ В/с; $D_{A^{z_A^+}}=10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $c_{A^{z_A^+}}^v=10^{-4}$ моль/дм³

Влияние параметров $c_{A^{z_A^+}}^v$, D_A и N_A^v на форму I_A, η -кривой, максимум тока $I_{A,\text{max}}$, перенапряжение максимума η_{max} и на кинетическую ситуацию в целом мы рассмотрели при условии неизменности скорости сканирования потенциала $v = \text{const}$. Однако именно $I_{A,\text{max}}, v$ -зависимость является характерной для вольтамперометрического метода. На рис. 3.30 показаны кривые, полученные для случаев $\Lambda < 1$, $\Lambda \sim 1$ и $\Lambda > 1$ при различных значениях v .

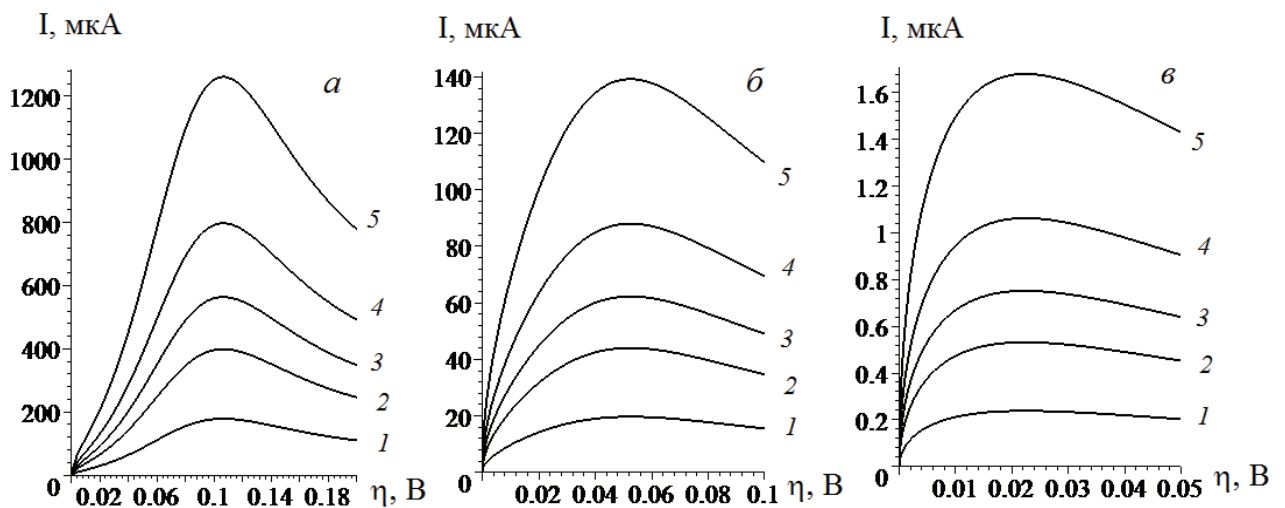


Рис. 3.30. Вольтамперограммы СР А,В-сплава, полученные по (3.149) при различной скорости сканирования потенциала $v = 0.01$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.2 (4); 0.5 (5) В/с при $z_A = 1$; $T = 298$ К; $D_{A^{z_A^+}} = 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$; $N_A^v = 0.65$; $V_m^{\text{all}} = 10$ $\text{см}^3/\text{моль}$; $c_{A^{z_A^+}}^v = 10^{-4}$ моль/дм³, (а) - $D_A = 10^{-14}$ $\text{см}^2/\text{с}$; (б) - $D_A = 10^{-16}$ $\text{см}^2/\text{с}$; (в) - $D_A = 10^{-20}$ $\text{см}^2/\text{с}$

Видно, что во всех случаях при условии $\Lambda = \text{const}$ значение максимального тока увеличивается, а перенапряжение максимума не изменяется с ростом v . Таким образом, при постоянных концентрациях и коэффициентах диффузии ионов в растворе и атомов в сплаве условие $\eta_{\text{max}} = \text{const}$ служит критерием диффузионного контроля электрохимического процесса, причем независимо от локализации замедленного массопереноса – в твердой или жидкой фазе. Если же η_{max} не меняется и при вариации Λ , то режим однозначно является твердофазно-диффузионным.

Если неизменны характеристический параметр $dI_{A,\text{max}}/dv^{1/2}$ и перенапряжение максимума $\eta_{\text{max}} = \text{const}$, то можно сделать вывод о диффузионной природе контролирующей стадии процесса. Нелинейный аппроксимационный анализ функции (3.149) приводит к соотношению:

$$\frac{dI_{A,\text{max}}}{dv^{1/2}} = \frac{(z_A F)^{3/2} N_A^v (D_A^0)^{1/2} S_g}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} \left(\frac{1 + \Lambda}{2.242 + 1.637\Lambda} \right). \quad (3.154)$$

Как и следовало ожидать, при условии $\Lambda \gg 1$ получим выражение, справедливое для случая, когда скорость-определяющей стадией кинетически обратимого окислительно-восстановительного процесса с участием твердой фазы является диффузия лишь одной из форм вещества [112], в данном случае – атомов А в сплаве:

$$\frac{dI_{A,\text{max}}}{dv^{1/2}} = 0.611 \frac{(z_A F)^{3/2} N_A^v D_A^{1/2} S_g}{(RT)^{1/2} V_m^{\text{all}}}. \quad (3.155)$$

Если же $\Lambda \ll 1$, то приходим к классической формуле Рендлса-Шевчика [112], справедливой для случая обратимого Ох,Red-процесса с участием растворимых окисленной и восстановленной форм вещества:

$$\frac{dI_{A,\text{max}}}{dv^{1/2}} = 0.446 \frac{(z_A F)^{3/2} N_A^v D_A^{1/2} S_g}{(RT)^{1/2} V_m^{\text{all}}}. \quad (3.156)$$

Очевидно, что в рассматриваемом случае Ох = $A^{Z_A^+}$ в растворе электролита, а Red = А в твердом растворе сплава.

В рамках **модели I** произведен учет эффекта твердофазно-адсорбционной сегрегации компонентов сплава в предположении, что электродный процесс обратим, и надежно выполняется условие $\Lambda \gg 1$, т.е. СР контролируется диффузионным массопереносом в твердой фазе сплава. Соответствующая диффузионная задача базируется на системе уравнений (3.20). Пусть жидкофазная диффузия ионов в растворе протекает достаточно быстро, а потому $N_{A^{z_A^+}}(t)|_s = N_{A^{z_A^+}}^v$, тогда выражение для поверхностной концентрации компонента А в сплаве в соответствии с уравнением Нернста (3.84) и соотношением (3.144) принимает вид:

$$N_A(t)|_s = N_A^v \varphi_I''' e^{-\frac{z_A F v}{RT} t}. \quad (3.157)$$

Учитывая, что для идеально гладкого электрода $N_A(t)|_s \equiv N_A(z, t)|_{z=0}$, методом интегрального преобразования получили соотношения для концентрации и силы тока [465]:

$$\begin{aligned} N_A^I(z, t) = & N_A^v \left[1 + (\varphi_I''' - 1) \cdot \delta(z) \right] + \\ & + \frac{N_A^v \varphi_I''' \cdot e^{-\frac{z_A F v}{RT} t}}{2} \left\{ e^{-i \left(\frac{z_A F v}{D_A^I RT} \right)^{1/2} z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(D_A^I t)^{1/2}} - i \left[\frac{z_A F v t}{RT} \right]^{1/2} \right) + \right. \\ & \left. + e^{i \left[\frac{z_A F v}{D_A^I RT} \right]^{1/2} z} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(D_A^I t)^{1/2}} + i \left[\frac{z_A F v t}{RT} \right]^{1/2} \right) \right\} - N_A^v \varphi_I''' \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2(D_A^I t)^{1/2}} \right); \end{aligned} \quad (3.158)$$

$$I_A^I(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2} S_g N_A^v (D_A^0)^{1/2} v^{1/2}}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} e^{-\frac{z_A F \eta}{RT}} \operatorname{erfi} \left[\left(\frac{z_A F \eta}{RT} \right)^{1/2} \right] \varphi_I''' \equiv I_A^0(\eta) \varphi_I''', \quad (3.159)$$

$$I_{A, \max}^I = \frac{0.611 (z_A F)^{3/2} S_g N_A^v (D_A^I)^{1/2} v^{1/2}}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} \cdot \varphi_I''' \equiv I_{A, \max}^0 \cdot \varphi_I'''. \quad (3.160)$$

Сравнительный расчет [473] вольтамперограмм по уравнениям (3.151) и (3.159) показывает (рис. 3.31), что предполяризационная (т.е. до начала анодного СР) равновесная твердофазная адсорбция компонентов в незначительной степени влияет на ток максимума $I_{A, \eta}(t)$ -кривой А,В-сплава. Количественной мерой эф-

факта сегрегационного накопления одного из компонентов в поверхностном слое сплава является, как и ранее, функция $\varphi_I''' = \varphi_I'' = \varphi_I' = \Phi(N_A^v; K_{ads})$.

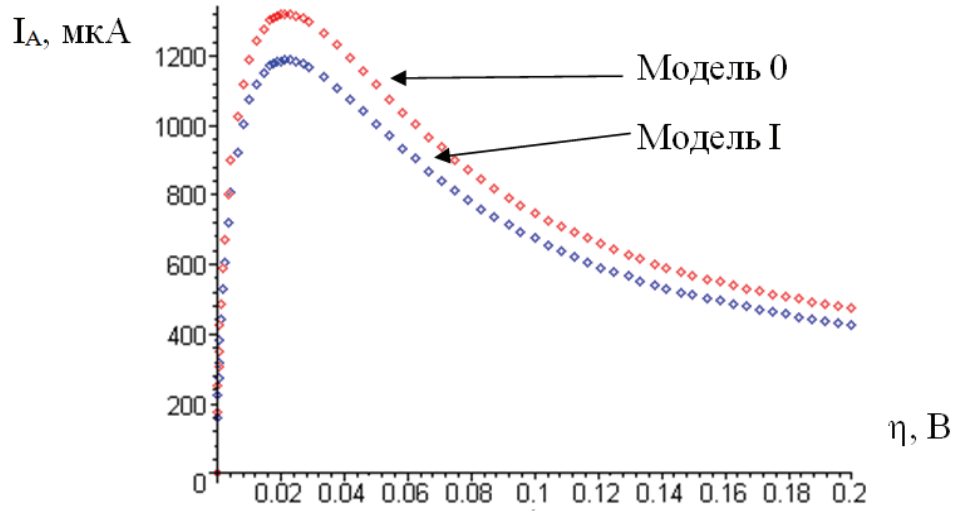


Рис. 3.31. Теоретические хроновольтамперограммы анодного селективного растворения А,В-сплава, рассчитанные в рамках моделей **0** и **I**. Принято, что $z_A=1$; $S_g=1 \text{ см}^2$; $D_A^I=3.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$; $V_m^{\text{all}}=10 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T=298 \text{ К}$; $\varphi_I'''=0.9$

Выражение для толщины диффузионной зоны, достигнутой к моменту $\eta = \eta_{\text{max}}$, в рамках модели **I** принимает достаточно сложный вид даже в приближении линейности концентрационного профиля:

$$\delta^I(t) = \frac{(D_A^I)^{1/2} (e^{z_A F \eta_{\text{max}} / RT} - \varphi_I''')}{\varphi_I''' \cdot (z_A F v / RT)^{1/2} \cdot \operatorname{erfi} \left[(z_A F \eta_{\text{max}} / RT)^{1/2} \right]}. \quad (3.161)$$

Диффузионная задача в рамках **модели II** учитывает гармоническую 2D- и 3D-шероховатость поверхности электрода (рис. 3.1 и 3.2) и описывается системой уравнений (3.21) и (3.157). Аналитическое решение получено в [474] методами возмущений и разделения переменных с использованием интегрального преобразования Лапласа-Карсона в форме вольтамперограммы:

$$\begin{aligned} I_A^{\text{II}}(\eta) &= \frac{(z_A F)^{3/2} S_g N_A^v (D_A^{\text{II}})^{1/2} v^{1/2}}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{z_A F \eta}{RT}} \operatorname{erfi} \left[\left(\frac{z_A F \eta}{RT} \right)^{1/2} \right] \varphi_I''' \varphi_{\text{II}}'''(t, v) = \\ &= I_A^I(\eta) \cdot \varphi_{\text{II}}'''(t, v) = I_A^0(\eta) \cdot \varphi_I''' \cdot \varphi_{\text{II}}'''(t, v). \end{aligned} \quad (3.162)$$

Здесь транзистент функции шероховатости

$$\varphi_{II}'''(t, \nu) = 1 + (f_r - 1) \cdot \frac{\operatorname{erfi} \left[\left(\frac{M''' D_A'' t}{\bar{\lambda}^2} \right)^{1/2} (\nu - 1)^{1/2} \right] \nu^{1/2}}{\operatorname{erfi} \left[\left(\frac{M''' D_A'' t}{\bar{\lambda}^2} \nu \right)^{1/2} \right] (\nu - 1)^{1/2}} \quad (3.163)$$

зависит от фактора шероховатости и безразмерной скорости развертки потенциала

$$\nu = \frac{\bar{\lambda}^2}{M''' D_A} \cdot \frac{z_A F}{RT} \nu. \quad (3.164)$$

Аппроксимационный коэффициент M''' (табл. 3.7) в рамках аналитического решения совпадает с M' , приведенным в табл. 3.3.

Таблица 3.7

Параметр M''' , найденный на базе аналитического (числитель) и численного (знаменатель) решения диффузионной задачи для разных гармонических профилей поверхности и факторов шероховатости

Профиль	f_r				
	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0
Синусоидальный	20/16	32/16	54/16	84/16	296/16
Сглаженный пилообразный	12/21	10/20	13/20	22/19	343/19
Система одиночных выступов	4.3/30	6.0/30	24/31	59/31	363/31
Сглаженный трапецеидальный	16/12	22/11	42/11	75/11	112/11
Случайный	19/7.5	34/7.2	60/7.0	95/6.6	337/6.3

Из (3.162) с учетом (3.159) и (3.160) можно получить и выражение для тока в пике, являющееся модификацией (с учетом эффектов сегрегации и шероховатости) формулы Рендлса-Шевчика:

$$I_{A, \max}^{II} = \frac{0.611 (z_A F)^{3/2} N_A^v (D_A'')^{1/2} \nu^{1/2} S_g}{V_m^{\text{all}} (RT)^{1/2}} \cdot \varphi_I''' \cdot \varphi_{II}'''(t, \nu). \quad (3.165)$$

Характерно, что функция шероховатости φ_{II}''' весьма критична к пространственному периоду $\bar{\lambda}$ повторения микронеровностей, но не зависит от их средней высоты, которая влияет на значение φ_{II}''' лишь через f_r .

Рис. 3.32-3.34 показывает транзисты функции φ_{II}''' для разных типов поверхностей, безразмерных скоростей сканирования потенциала ν и факторов ше-

роховатости f_r . В целом они аналогичны зависимостям для функции шероховатости, найденным выше для потенцио- и гальваностатических условий поляризации.

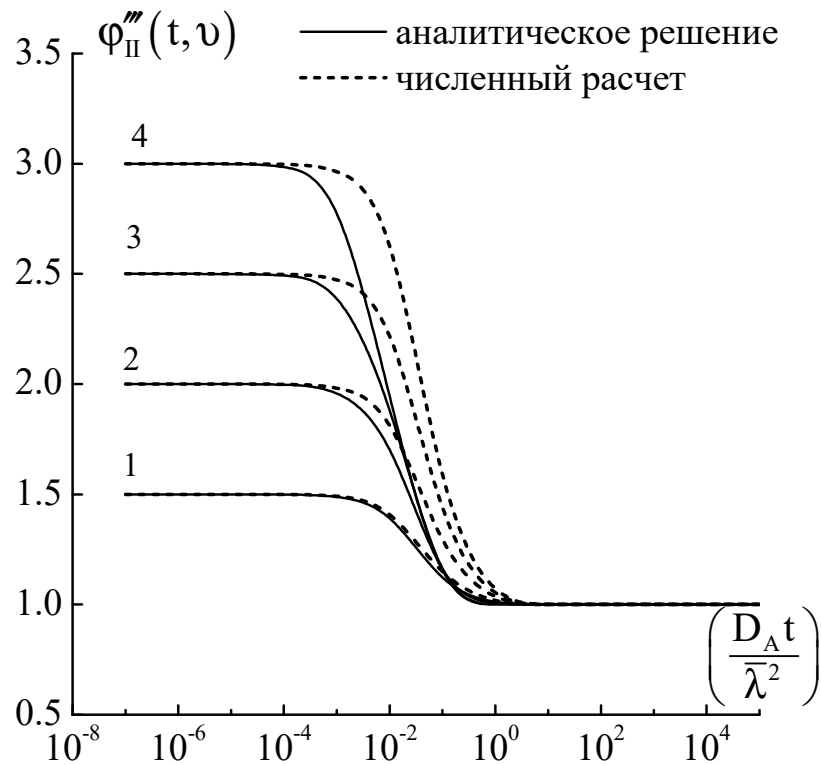


Рис. 3.32. Изменение функции шероховатости $\Phi_{II}'''(t, \nu)$ во времени для электрода с 2D-гофрированной синусоидальной поверхностью с разным $f_r=1.5$ (1); 2.0 (2); 2.5 (3); 3.0 (4); $\nu = 14$

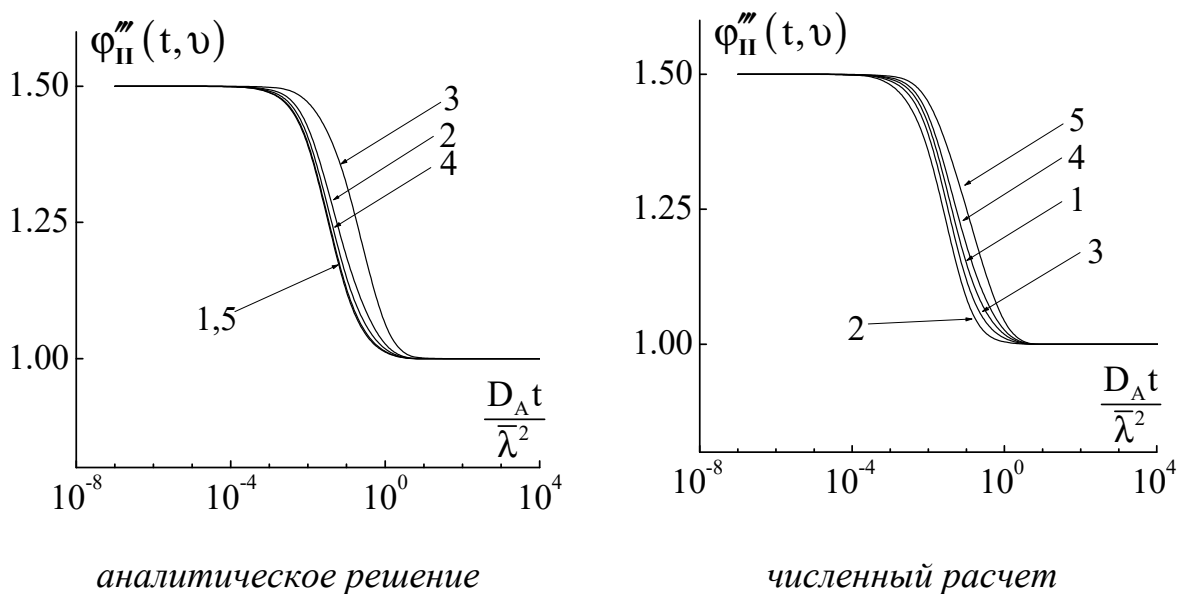


Рис. 3.33. Транзиент функции шероховатости $\Phi_{II}'''(t, \nu)$ при $f_r = 1.5$ и $\nu = 14$ для разных 2D-профилей: 1) синусоидального гофра; 2) гофра из одиночных выступов; 3) сглаженного пилообразного гофра; 4) сглаженного трапецидального гофра; 5) случайного гофра

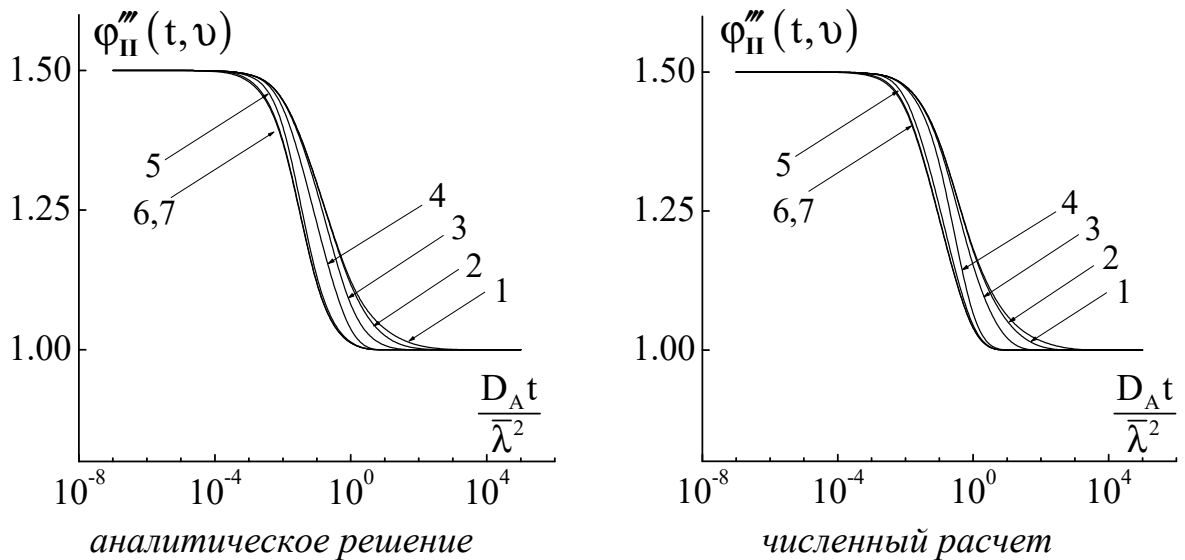


Рис. 3.34. Транзиент функции шероховатости $\varphi_{II}'''(t, \nu)$ для электрода со случай-ной гофрированной поверхностью при разных безразмерных скоростях развертки потенциала: $\nu = 10^{-3}$ (1); 10^{-2} (2); 10^{-1} (3); 1 (4); 10 (5); 10^2 (6); 10^3 (7)

Действительно, при относительно малых временах, когда $(D_A t)^{1/2} \ll \bar{\lambda}$, функ-ция шероховатости равна фактору шероховатости. Если же $(D_A t)^{1/2}$ намного больше $\bar{\lambda}$, то функция $\varphi_{II}''' \rightarrow 1$. Отметим, что вид временной зависимости функ-ции $\varphi_{II}'''(t, \nu)$ почти не чувствителен к форме неровностей, характеру их простран-ственного распределения (гармонического или случайного), а также скорости сканирования потенциала.

Нестационарность функции шероховатости приводит к тому, что форма вольтамперограммы $I_A^{\text{II}}(\eta)$ сложным образом зависит от ν . Спецификой вольтам-перометрии микрошероховатого электрода является и то, что границы этой об-ласти, отвечающие некоторым временам t_1 и t_2 , зависят не только от геометриче-ских особенностей поверхности и коэффициента диффузии (как в режимах $\eta = \text{const}$ и $I_A = \text{const}$), но и от скорости развертки потенциала (рис. 3.34).

Компьютерный расчет (с точностью 99%) параметров t_1 и t_2 по выражению (3.163) (табл. 3.8) с использованием значений M''' , усредненных по всем типам поверхностного профиля, а также последующий нелинейный аппроксимационный анализ полученных данных позволил сгенерировать следующие функциональные соотношения для их количественной оценки [465]:

$$t_1 \frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'''} \cdot \ln \frac{0.99f_r - 1}{f_r - 1} \cdot (1 + 2e^{-0.02v}), \quad (3.166)$$

$$t_2 \frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} = -\frac{1}{M'''} \cdot \ln \frac{0.01}{f_r - 1} \cdot \left[1 + 1840(f_r - 1)e^{-46(f_r - 1)v^{1/2}} \right]. \quad (3.167)$$

Таблица 3.8

Относительные границы области изменения функции шероховатости Φ''''_{II} во времени в зависимости от v и f_r , рассчитанные аналитически (числитель) и численно (знаменатель) для гофрированных гармонических поверхностей

f_r	Параметр	v					
		10^{-5}	10^{-3}	1	10^3	10^5	10^7
1.5	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_1$	$6.49 \cdot 10^{-3}$	$6.49 \cdot 10^{-3}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$
		$5.78 \cdot 10^{-3}$	$5.78 \cdot 10^{-3}$	$5.64 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_2$	$1.36 \cdot 10^2$	$6.70 \cdot 10^1$	$4.42 \cdot 10^{-1}$	$2.73 \cdot 10^{-1}$	$2.73 \cdot 10^{-1}$	$2.73 \cdot 10^{-1}$
		$1.21 \cdot 10^2$	$5.97 \cdot 10^1$	$3.94 \cdot 10^{-1}$	$2.44 \cdot 10^{-1}$	$2.44 \cdot 10^{-1}$	$2.44 \cdot 10^{-1}$
2	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_1$	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$9.72 \cdot 10^{-4}$	$9.72 \cdot 10^{-4}$
		$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$6.96 \cdot 10^{-4}$	$6.63 \cdot 10^{-4}$	$6.63 \cdot 10^{-4}$
	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_2$	$3.59 \cdot 10^2$	$8.54 \cdot 10^1$	$3.45 \cdot 10^{-1}$	$2.21 \cdot 10^{-1}$	$2.21 \cdot 10^{-1}$	$2.22 \cdot 10^{-1}$
		$2.45 \cdot 10^2$	$5.82 \cdot 10^1$	$2.35 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-1}$
2.5	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_1$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$4.61 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-4}$
		$2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$8.90 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-4}$
	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_2$	$4.11 \cdot 10^2$	$5.94 \cdot 10^1$	$1.99 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$
		$7.93 \cdot 10^2$	$1.15 \cdot 10^2$	$3.85 \cdot 10^{-1}$	$2.50 \cdot 10^{-1}$	$2.50 \cdot 10^{-1}$	$2.50 \cdot 10^{-1}$
3	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_1$	$6.81 \cdot 10^{-4}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-4}$	$2.26 \cdot 10^{-4}$	$2.26 \cdot 10^{-4}$
		$4.15 \cdot 10^{-3}$	$4.15 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{D_A}{\bar{\lambda}^2} t_2$	$3.91 \cdot 10^2$	$3.97 \cdot 10^1$	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$7.91 \cdot 10^{-2}$	$7.91 \cdot 10^{-2}$	$7.91 \cdot 10^{-2}$
		$2.38 \cdot 10^3$	$2.42 \cdot 10^2$	$7.26 \cdot 10^{-1}$	$4.82 \cdot 10^{-1}$	$4.82 \cdot 10^{-1}$	$4.82 \cdot 10^{-1}$

Анализ показывает, что только при $v \ll 1$ или $v \gg 1$ положение границ области нелинейного изменения функции шероховатости Φ''''_{II} во времени не зависит от скорости сканирования потенциала. Примечательно, что при $v \geq 10^5$ они практически совпадают с параметрами t_1 и t_2 , найденными для потенциостатической функции шероховатости Φ'_{II} . Согласно (3.164), выполнению этого условия способствует увеличение скорости сканирования и размера микронеровностей, а также снижение коэффициента диффузии.

Численный расчет вольтамперограмм микрошероховатого электрода с модельной 2D- и 3D-гофрированной поверхностью [465] в целом подтверждает выводы аналитического решения. Так, интегрирование потока компонента А по шероховатой границе раздела сплав/раствор и нелинейная аппроксимация соответствующего токового транзиента показывают, что результаты конечно-элементного моделирования потенциодинамического СР удовлетворяют уравнению (3.162) с коэффициентом корреляции не менее 0.979.

Зависимость функции шероховатости φ_{II}''' , найденной численно, от фактора шероховатости (рис. 3.32), типа микронеровности (рис. 3.33) и скорости сканирования потенциала (рис. 3.34) хорошо согласуется с аналитическим решением вольтамперометрической диффузионной задачи только в случае слабошероховатых поверхностей ($f_r \leq 1.5$). Расхождение результатов численного и аналитического решения, как и ранее, становится более заметным с ростом фактора шероховатости. Это связано, главным образом, с тем, что параметр M''' в уравнении (3.163) практически не зависит от f_r в рамках конечно-элементного подхода, однако биномиально меняется с фактором шероховатости, если найден аналитическими методами возмущений и разделения переменных (табл. 3.7). Как следствие, границы нелинейного спада функции шероховатости во времени, т.е. параметры t_1 и t_2 , найденные в рамках разных подходов, близки лишь при $f_r \leq 1.5$ (табл. 3.8), а при увеличении фактора шероховатости заметно различаются.

В то же время независимо от метода решения диффузионной задачи, вне области нелинейности функцию шероховатости можно представить асимптотически следующим образом:

$$\varphi_{II}''' = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1; \\ 1, & t \geq t_2, \end{cases} \quad (3.168)$$

а основной характеристический параметр вольтамперометрии – ток в пике зависимости $I_{A,\max}^{II}$ от $\eta(t)$ в рамках модели II определить соотношением

$$I_{A,\max}^{II} = I_{A,\max}^I \cdot \begin{cases} f_r, & t_{\max} \leq t_1; \\ 1, & t_{\max} \geq t_2, \end{cases} \quad (3.169)$$

где t_{\max} – момент достижения максимального тока, а $I_{A,\max}^I$ находится по (3.160). Соответственно для оценки коэффициента твердофазной диффузии электроотрицательного компонента и эффективной толщины диффузионной зоны в А,В-сплаве в рамках модели II можно использовать формулы (3.53б) и (3.53в), рассчитывая t_1 и t_2 по выражениям (3.166) и (3.167).

Визуализация концентрационного поля электроотрицательного компонента, формирующегося к моменту достижения максимальной силы тока диффузионно-контролируемого СР, реализованная в рамках конечно-элементного моделирования потенциодинамического процесса [465], позволяет сделать вывод об определяющей роли соотношения толщины диффузионной зоны и размера микронеровности в вольтамперометрическом отклике А,В-сплава. Расчетные кривые представлены на рис. 3.35 в нормированном виде: по оси ординат отложена безразмерная сила тока

$$Y_A^{\text{II}}\left(\frac{z_A F \eta}{RT}\right) = I_A^{\text{II}}(\eta) \left[\frac{V_m^{\text{all}} \bar{\lambda}}{z_A F N_A^v D_A^{\text{II}} S_g \phi_1'(M^{\text{III}})^{1/2}} \right] = e^{\frac{z_A F \eta}{RT}} \operatorname{erfi}\left[\left(\frac{z_A F \eta}{RT}\right)^{1/2}\right] \nu^{1/2} \phi_{\text{II}}^{\text{III}}(t, \nu), \quad (3.170)$$

полученная из уравнения вольтамперограммы (3.162), а по оси абсцисс – безразмерное перенапряжение $z_A F \eta / RT$.

Анализ показывает, что при $\nu \gg 1$, т.е. малых D_A (тугоплавкие сплавы) и достаточно больших ν и (или) $\bar{\lambda}$ время регистрации максимума на потенциодинамической кривой А,В-сплава лежит в интервале $t_{\max} \leq t_1$. Согласно (3.169) ток в пике вольтамперограммы при этом будет в f_r раз больше, чем на идеально гладком электроде с той же геометрической площадью поверхности S_g (рис. 3.35б). В таких условиях опыта фронт диффузии просто повторяет рельеф шероховатой электродной поверхности (рис. 3.35а).

Если $\nu \approx 1$, то время регистрации вольтамперометрического максимума лежит в интервале $t_1 \leq t_{\max} \leq t_2$, а ток в пике $I_{A,\eta}$ -кривой принимает промежуточное значение между $I_{A,\max}^{\text{II}}$ и $I_{A,\max}^I$ (рис. 3.35г), так как диффузионный фронт искривлен, но его профиль не идентичен шероховатой поверхности (рис. 3.35в).

Наконец, при $\nu \ll 1$, когда малы ν и $\bar{\lambda}$, либо относительно велик D_A (легкоплавкие сплавы), максимум на $I_{A,\max}^{\text{II}}$, η -зависимости регистрируется при $t_{\max} \geq t_2$, а потому его высота определяется макрогеометрической, а не истинной площадью электрода. Расчет концентрационного поля показывает: это связано с тем, что смещение фронта диффузии сопоставимо или превосходит расстояние $\bar{\lambda}$ между неровностями (рис. 3.35д), в итоге $I_{A,\max}^{\text{II}} = I_{A,\max}^{\text{I}}$ (рис. 3.35е).

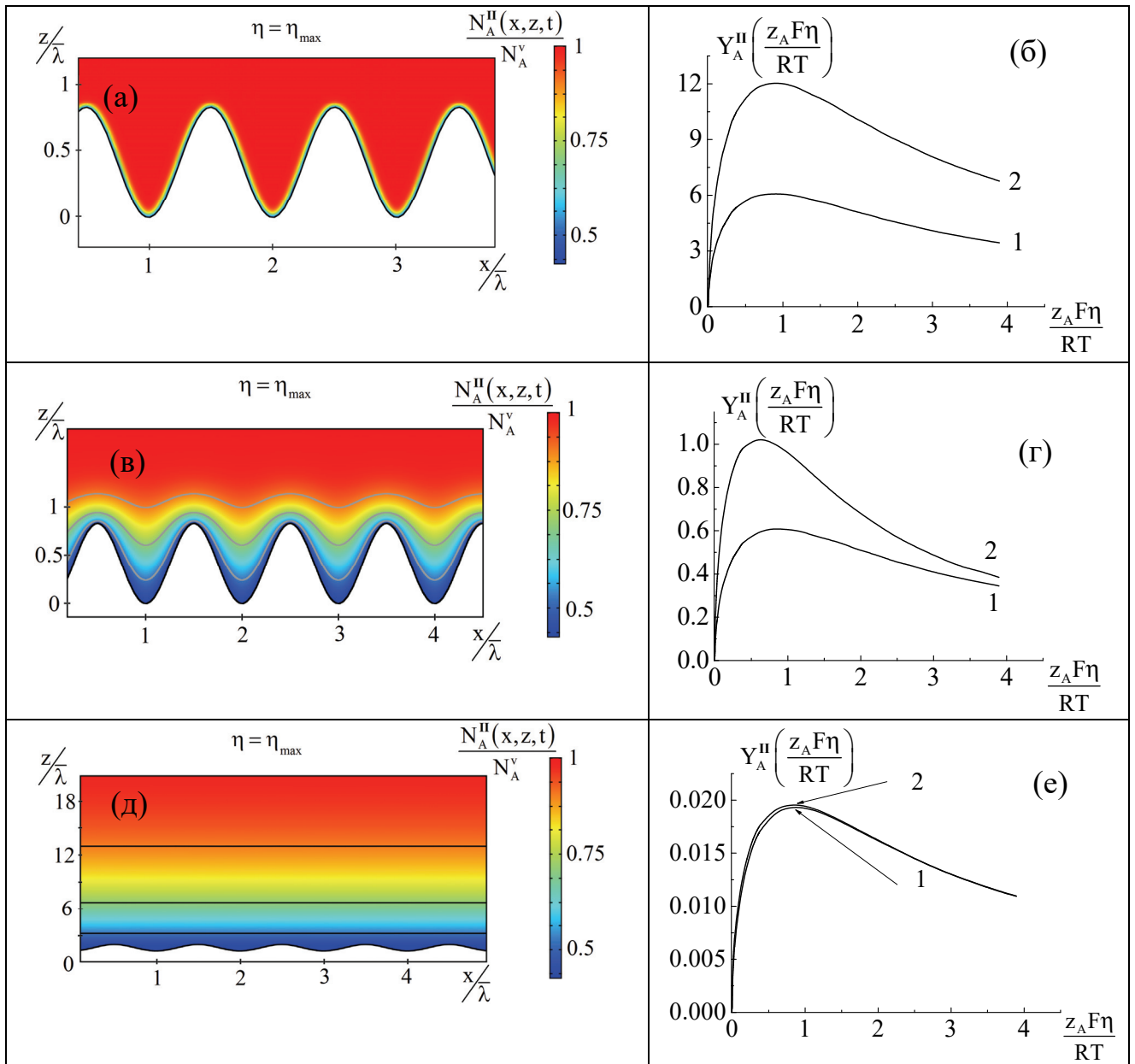


Рис. 3.35. Концентрационное поле (а, в, д) электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, формирующееся вблизи 2D-гофрированной синусоидальной поверхности ($f_r = 3$) в ходе потенциодинамического СР к моменту $\eta = \eta_{\max}$ и безразмерные вольтамперограммы (б, г, е) процесса, рассчитанные методом конечных элементов при $\nu = 100$ (а,б), 1 (в,г), 0.001 (д,е) для (1) - идеального гладкого и (2) - шероховатого электродов

Проанализируем роль шероховатости в значении критериальных параметров диффузионной кинетики потенциодинамического процесса. Расчет показывает, что условия $dI_{A,\max}/dv^{1/2} = \text{const}$ и $d\eta_{\max}/dv = 0$ выполняются только при $v \gg 1$ ($t_{\max} \leq t_1$) или $v \ll 1$ ($t_{\max} \geq t_2$), когда эффект электродной шероховатости является фактически линейным. Действительно, в таких случаях $I_{A,\max}, v^{1/2}$ -зависимость спрямляется и экстраполируется в начало координат (рис. 3.36), а перенапряжение максимума равно $\eta_{\max} = 0.854RT/z_A F$ (рис. 3.37).

Если же $t_1 \leq t_{\max} \leq t_2$, то η_{\max} экстремальным образом меняется при вариации v , а линейность зависимости Рендлса-Шевчика, регистрируемая на шероховатом А,В-сплаве, нарушается даже в условиях полного контроля СР твердофазным диффузионным массопереносом.

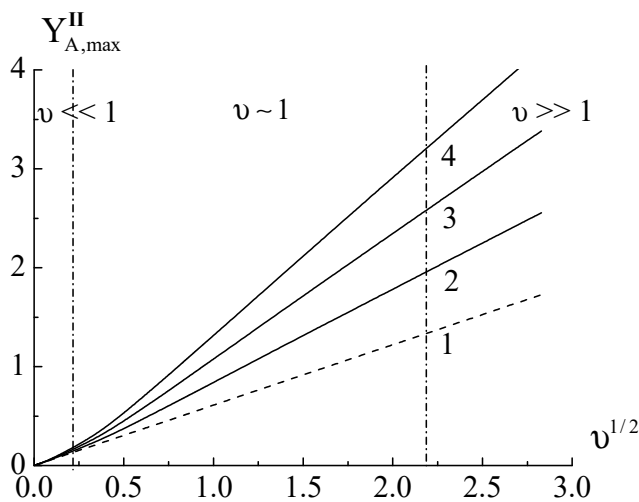


Рис. 3.36. Расчетные критериальные зависимости силы тока в пике вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала для электродов с фактором шероховатости $f_r = 1$ (1); 1.5 (2); 2 (3); 2.5 (4), представленные в безразмерных координатах

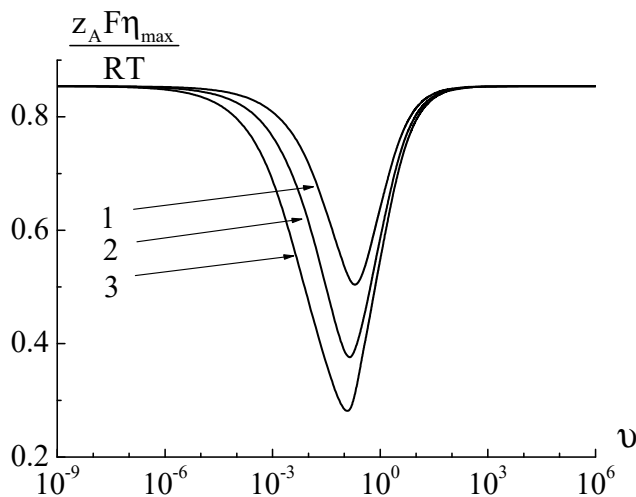


Рис. 3.37. Расчетные зависимости перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости сканирования потенциала для электродов с фактором шероховатости $f_r = 2$ (1); 3 (2); 5 (3), представленные в безразмерных координатах

Соответственно возможность использования линейризованной $I_{A,\max}^{\text{II}}, \nu^{1/2}$ -зависимости на практике в качестве критерия диффузионной кинетики избирательного растворения определяется тем, насколько надежно оценены параметры t_1 и t_2 . Они могут быть найдены по (3.166) и (3.167) и использованием независимых данных о факторе шероховатости f_r и среднем расстоянии между неровностями. В качестве D_A в нулевом приближении можно использовать значения, полученные из вольтамперометрических измерений с привлечением (3.160) или даже (3.152), т.е. не скорректированные с учетом эффекта шероховатости электрода. Далее t_1 и t_2 следует уточнять с учетом коэффициентов диффузии, найденных по (3.53в).

Анализ данных табл. 3.8 показывает, что рост фактора шероховатости, как и уменьшение ν , "раздвигает" границы переходной области. Так, для $\nu = 10^7$ переход от $f_r = 1.5$ к $f_r = 3.0$ приводит к увеличению отношения¹ t_2/t_1 с 128 до 351. При снижении ν транзитная зона также заметно уширяется: для $\nu = 10^{-5}$ параметр t_2/t_1 равен уже $\approx 3.2 \cdot 10^5$ при $f_r = 3$. Отсюда следует, что с уменьшением ν , $\bar{\lambda}$ и увеличением D_A вероятность попадания в нелинейную зону на $I_{A,\max}, \nu^{1/2}$ -зависимости (рис. 3.36) резко возрастает. Это крайне нежелательно с точки зрения использования возможностей графического анализа при обработке результатов вольтамперометрических измерений на сплавах. С другой стороны, при неизменных f_r и $\bar{\lambda}$ оба временных параметра – t_1 и t_2 – увеличиваются при снижении D_A и увеличении ν , т.е. переходная область на $I_{A,\max}, \nu^{1/2}$ -кривой будет проявляться все позже.

Как и в случае хроноамперометрии и хронопотенциометрии, для вольтамперометрических измерений на твердых гомогенных сплавах, когда СР контролируется диффузией А в твердой фазе, указанные выше обстоятельства имеют принципиальное значение. Так, если скорость сканирования потенциала относительно высока и принимает значение $\nu \geq 0.1$ В/с, то параметр t_1 не зависит от ν и лежит в интервале $\sim 10^4 \div 10^9$ с при значениях $f_r \sim 2$, $\bar{\lambda} \sim 1$ мкм и $D_A = 10^{-15} \div 10^{-20}$

¹ Отметим, что при достаточно больших ν отношение t_2/t_1 весьма близко к значению, рассчитанному для потенциостатических условий поляризации.

см²/с, типичных для процесса твердофазной диффузии при комнатной температуре. Это позволяет учесть шероховатость поверхности сплава наиболее простым способом, ибо функция Φ_{II}''' в сравнительно широком временном диапазоне совпадает с f_r . В то же время параметр t_1 определяется и средним расстоянием между неровностями, а также зависит от скорости сканирования потенциала. Так, при $\bar{\lambda} \sim 1$ нм, $D_A = 10^{-16}$ см²/с и $v = 0.01$ В/с параметр $t_1 \sim 10^{-1}$ с, а $t_2 \sim 10^3$ с. Теперь ток в пике вольтамперограммы регистрируется уже в переходной зоне, что приводит к его нелинейной зависимости от $v^{1/2}$. Иными словами, для корректного учета эффекта шероховатости в рамках модели II, помимо обоснованного выбора скорости сканирования (желательно более высокой), требует также предварительной оценки величин f_r , D_A и $\bar{\lambda}$.

Эффекты движущейся границы раздела фаз и релаксации дефектности неравновесного поверхностного слоя в случае потенциодинамического электролиза А,В-сплава не принимались нами во внимание в связи с существенным усложнением исходной системы интегро-дифференциальных уравнений.

3.5. Обобщение итоговых зависимостей

Выбор электрохимических "хроно-методов" исследования, теоретически описанных в приложении к процессу анодного селективного растворения гомогенного А,В-сплава, обусловлен нестационарностью твердофазного диффузионного массопереноса, т.е. изменением его скорости во времени. Характер такого изменения определяется, прежде всего, формой граничного условия диффузионной задачи: постоянство поверхностной концентрации или поверхностного потока, либо контролируемое изменение концентрации диффузанта. Соответственным будет и режим электролиза: потенциостатический, гальваностатический или потенциодинамический. Анализ полученных уравнений показывает, что независимо от режима электролиза парциальный ток анодного растворения металла А из А,В-сплава, контролируемого твердофазно-диффузионным массопереносом, однотипно связан с характеристичным кинетическим параметром X нестационарного электрохимического метода. В качестве X в хроноамперометрии выступает время

t , в хронопотенциометрии – переходное время τ_A , а в вольтамперометрии – временной параметр $(z_A Fv/RT)^{-1}$, при этом

$$I_A = K \cdot X^{-1/2} \cdot \varphi_I \cdot \varphi_{II}(t) \cdot \varphi_{III} \cdot \varphi_{IV}(t). \quad (3.171)$$

Здесь K – коэффициент в $I_A, X^{-1/2}$ -зависимости, найденной решением соответствующей диффузионной задачи в рамках простейшей модели **0** (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Параметр K в обобщенном уравнении хронограммы (3.171)

Потенциостатический электролиз	$\frac{z_A F N_A^v S_g D_A^{1/2}}{V_m^{all}} \cdot \frac{\left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta}\right)}{\pi^{1/2}}$
Гальваностатический электролиз	$\frac{z_A F N_A^v S_g D_A^{1/2}}{V_m^{all}} \cdot \frac{\pi^{1/2}}{2}$
Потенциодинамический электролиз	$0.611 \cdot \frac{z_A F N_A^v S_g D_A^{1/2}}{V_m^{all}}$

Фактически выражение (3.171) является обобщенным уравнением хронометрических методов изучения диффузионной кинетики, а известные уравнения для транзиента силы тока – не более чем его частные случаи. Действительно, при условии $\varphi_I = \varphi_{II} = \varphi_{III} = \varphi_{IV} = 1$, т.е. в отсутствие эффектов сегрегации, шероховатости, смещения и релаксации поверхностного слоя выражение (3.171) совпадает с формулами Коттреля, Санда или Рендлса-Шевчика. В этом простейшем случае выполняется классический критерий диффузионного контроля, которым в рамках всех хроно-методов является параболическая $J_A, X^{-1/2}$ -зависимость потока диффузии $J_A = I_A/z_A F$ от кинетического параметра – текущего либо переходного времени, или же обратной скорости изменения потенциала.

Как показало решение диффузионной задачи, в общем случае такой критерий не является строго однозначным и может быть нарушен, даже если процесс полностью контролируется диффузионным массопереносом.

Дело в том, что функции φ_k в выражении (3.171), количественно описывающие вклад k -го ($k = I, II, III$ или IV) эффекта СР в значение нестационарной

силы тока, переходного времени или максимума на потенциодинамической кривой, различны не только по величине, но и по характеру временной зависимости.

Так, твердофазная сегрегация и смещение поверхности раздела сплав/раствор проявляются в значении I_A через стационарные коэффициенты φ_I и φ_{III} . Первому отвечает равновесная изотерма твердофазной адсорбции компонентов на границе сплава с водным раствором поверхностно-неактивных анионов; для некоторых гомогенных металлических сплавов, компоненты которого различаются по гидрофильности, она рассчитана в [60]. На функцию смещения межфазной поверхности φ_{III} заметное влияние оказывает состав сплава. Таким образом, эффекты сегрегации и смещения границы можно отнести к линейным, так как они приводят к лишь к пропорциональному изменению наклона критериальной $J_A, X^{-1/2}$ -зависимости.

Функция $\varphi_{II}(t)$ напротив, является нестационарной и отражает нелинейный эффект шероховатости в значении потока J_A и соответствующей ему силы тока I_A . Независимо от режима электролиза функция шероховатости $\varphi_{II}(t)$ не зависит от геометрической формы неровности, но сильно зависит от фактора шероховатости. К тому же $\varphi_{II}(t)$ нелинейно снижается во времени от f_r до 1 между характеристическими моментами t_1 и t_2 . Причина такого изменения – рост толщины диффузионной зоны во времени при постоянных геометрических параметрах шероховатой поверхности электрода. При малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль шероховатой поверхности электрода. Поток диффузии определяется истинной площадью межфазной границы, и критериальная зависимость линейна. Со временем профиль диффузионного фронта постепенно сглаживается, его площадь снижается, а потому в пределах переходной зоны уменьшается и поток диффузии. Наконец, при больших временах, когда толщина диффузионной зоны заметно превосходит размер неровностей, фронт диффузии оказывается нечувствительным к шероховатости и становится идеально гладким, плоским. Здесь поток диффузии зависит от геометрической площади шероховатого электрода. Таким образом, обобщенную $J_A, X^{-1/2}$ -хронограмму процесса можно разделить на

три зоны, отвечающие различному соотношению толщины диффузионной зоны и размера неровности.

Границы переходной области функции шероховатости t_1 и t_2 определяются соотношением между размером неровности, коэффициентом диффузии и фактором шероховатости. Спецификой вольтамперометрии микрошероховатого сплавного электрода является то, что наряду с микрогеометрией поверхности и подвижностью диффузанта, параметры t_1 и t_2 зависят и от скорости развертки потенциала.

Используя опытную I_A, X -зависимость, можно с привлечением (3.171) оценить фактор шероховатости поверхности электрода. Пусть, к примеру, хронограмма линейна в координатах $I_A - X^{-1/2}$ и при $t \rightarrow 0$ экстраполируется в начало координат, что подтверждает объемно-диффузионную кинетику процесса. Допустим, на $I_A, X^{-1/2}$ -кривой нет изломов, а область времен получения токового транзистента $t \leq t_1$, так что функция шероховатости $\varphi_{II} = f_r$. Предположим также, что значения f_r и D_A известны хотя бы ориентировочно. При этом

$$f_r = \frac{I_A \cdot X^{1/2}}{K \cdot \varphi_I \cdot \varphi_{III} \cdot \varphi_{IV}}. \quad (3.172)$$

Видно, что прямой расчет f_r по (3.172) требует независимого определения параметра $K, \varphi_I, \varphi_{III}$, причем с высокой точностью. Кроме того, функция релаксации неравновесной подсистемы φ_{IV} должна быть известной и заведомо принимать постоянное значение, что возможно при бесконечно высокой мощности либо полной заторможенности стоков вакансий. В таких условиях прецизионное определение f_r по (3.172) является весьма непростой задачей.

Более реальная возможность для определения фактора шероховатости возникает, если $I_A, X^{-1/2}$ -зависимость состоит из двух, порознь экстраполируемых в начало координат, линейных участков с разным наклоном, разделенным переходной областью. Если первый участок фиксируется при $t \leq t_1$, а второй – при $t \geq t_2$, причем не меняется природа фазы, в которой локализован массоперенос, то переходная область связана именно с изменением функции $\varphi_{II}(t)$, и теперь

$$f_r = \frac{I_A(t')}{I_A(t'')} \cdot \left(\frac{t'}{t''} \right)^{1/2}. \quad (3.173)$$

В качестве t' и t'' в (3.173) могут быть подставлены любые времена, заведомо удовлетворяющие неравенствам: $t' < t_1$; $t'' > t_2$. С привлечением известных значений f_r электрода использование (3.173) более перспективно для решения обратной задачи: определения K и, в частности, D_A (естественно, при выполнении условия $t \leq t_1$).

Имея семейство I_A, t -характеристик, полученных при разных, достаточно больших η , можно получить серию изохронных вольтамперных кривых, отвечающих разным моментам времени. Интересно, что в условиях диффузионной кинетики наклон этих $\eta, \lg I_A$ -зависимостей постоянен во времени и не зависит от фактора шероховатости поверхности, а значит и от вида микронеровностей.

Таким образом, практическое использование критериальной потенциостатической, гальваностатической или потенциодинамической $I_A, X^{-1/2}$ -зависимости для подтверждения диффузионного характера кинетических ограничений процесса возможно только после надежной оценки параметров t_1 и t_2 . Последние могут быть найдены на основе независимых данных о минимальном и максимальном (для фрактальной шероховатости) или среднем (для гармонической шероховатости) расстоянии между неровностями, а также факторе шероховатости f_r . В первом приближении для расчета t_1 и t_2 можно использовать коэффициенты диффузии, найденные из нестационарных электрохимических измерений по моделям **0** и **I**, т.е. не скорректированные на эффект шероховатости электродной поверхности; последующие итерационные этапы в рамках моделей **II** и **III** предполагают уточнение как значений D_A и \tilde{D} , так и параметров t_1 и t_2 .

В модели **IV**, наряду с эффектом шероховатости необходимо принимать во внимание еще один нелинейный эффект – релаксацию дефектности поверхностного слоя. Математически этот эффект описывается транзиентной функцией $\varphi_{IV}(t)$. Очевидно, что он может быть строго учтен, только если экспериментальная хронограмма получена в условиях постоянства функции шероховатости, т.е.

когда нелинейность двух эффектов проявляется в разные периоды нестационарного процесса. Лишь в этом случае можно получить данные об основных диффузионно-кинетических свойствах поверхностного слоя, сопоставляя уравнения функции релаксации, найденные ранее для плоского электрода, с опытными хронограммами.

3.6. Выводы к главе 3

1. Сформулированы условия контроля селективного растворения бинарного гомогенного сплава стадией твердофазного диффузионного массопереноса. Проанализирована роль основных эффектов СР гомогенного бинарного сплава в твердофазной диффузионной кинетике процесса, к которым относятся равновесная твердофазная адсорбция компонентов до начала растворения; исходная фрактальная и нефрактальная шероховатость электродной поверхности; смещение границы раздела фаз в результате эффекта Киркендалла и массообмена между сплавом и раствором электролита; неравновесность вакансионной подсистемы в диффузионной зоне сплава со стоками ограниченной мощности. Теоретически показано, что действие этих эффектов является, в первом приближении, независимым и приводит к возникновению дополнительного сомножителя в базовых уравнениях потенциостатических, гальваностатических и потенциодинамических измерений параметров диффузионной зоны сплава.

2. Твердофазно-адсорбционное изменение поверхностной концентрации сплава и смещение межфазной границы приводят к пропорциональному изменению наклона критериальной кинетической зависимости. Нелинейные эффекты исходной шероховатости и релаксации неравновесной вакансионной подсистемы твердого сплавного электрода приводят к нарушению классического критерия диффузионного контроля – параболической зависимости потока диффузии от кинетического параметра (времени или обратной скорости изменения потенциала), даже если процесс контролируется диффузионным массопереносом. Форма хронограмм диффузионно-контролируемого гетерогенного процесса на шероховатой поверхности твердой фазы определяется значениями коэффициента диффузии и

взаимодиффузии, фактора шероховатости и расстояния между неровностями, однако неспецифична по отношению к их микрогеометрии.

3. Выявлено наличие границ временного интервала, в рамках которого эффект шероховатости поверхности электрода может быть корректно принят во внимание наиболее простым способом, а именно использованием в расчетах не геометрической, а истинной площади поверхности. Предложен алгоритм поэтапной корректировки положения этих границ по опытным данным.

4. При краткосрочных транзитных измерениях смещение диффузионного фронта мало, и он фактически повторяет микрорельеф. В этом случае сила тока I и переходное время $\tau^{1/2}$ прямо пропорциональны фактору шероховатости поверхности электрода, если гетерогенный процесс протекает в диффузионном режиме. Однако I и $\tau^{1/2}$ оказываются практически нечувствительными к шероховатости твердой поверхности, если период измерений отвечает относительно большому смещению фронта диффузии от межфазной границы с раствором.

5. Теоретически показано, что допущения, лежащие в основе предложенного ранее [451,452] комбинированного метода оценки фактора шероховатости поверхности металлов и сплавов, являются корректными в условиях потенциостатической и гальваностатической поляризации электрода. Однако в условиях жидкофазной диффузионной кинетики транзитные зависимости надо фиксировать при столь малых временах, что это либо технически невозможно, либо требует точного знания коэффициента диффузии, учета тока заряжения ДЭС и кинетики недиффузионных стадий. Если же изучаемый процесс контролируется твердофазным массопереносом, то большая часть ограничений, кроме знания коэффициента диффузии, снимается. Тем не менее в случае сплавов более перспективным представляется решение обратной задачи: определение коэффициента твердофазной диффузии по данным хроноамперо- и хронопотенциометрии, скорректированным на фактор шероховатости, найденный независимым методом.

ГЛАВА 4

**ОБЪЕМНО-ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА
ИЗБИРАТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ**

В главе представлены результаты экспериментов по изучению твердофазной диффузионной кинетики докритического селективного растворения бинарных металлических сплавов с использованием нестационарных электрохимических методов. Выявлены определяющие факторы формирования хроноамперограмм – при потенциостатическом и хроновольтамперограмм – при потенциодинамическом СР сплавов системы Ag-Au, богатых электроотрицательным компонентом (Ag), а также кривых релаксации перенапряжения в ходе гальваностатического растворения сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au, в которых превалирует электроположительный компонент (Ag или Au). Характеристики твердофазных диффузионных зон, формирующихся при избирательном растворении поликристаллических Ag,Au-, Cu,Au- и Zn,Ag-сплавов, найдены сопоставлением экспериментальных транзиентов скорости СР с теоретическими соотношениями, полученными в Главе 3. При этом последовательно учитываются основные особенности процесса, в том числе равновесная твердофазная адсорбция компонентов, исходная шероховатость электродной поверхности, перемещение межфазной границы, релаксация сверхравновесной вакансионной подсистемы в диффузионном слое сплава, а также жидкофазный ионный массоперенос. Определена природа кинетических затруднений и преимущественного канала генерации неравновесных моновакансий в Ag,Au-сплавах. Установлена степень обратимости стадий ионизации меди и цинка из твердых Cu,Au- и Zn,Ag-растворов на начальном этапе СР.

4.1. Твердофазный массоперенос в Ag,Au-сплавах*4.1.1. Общая характеристика анодного поведения*

Рассмотрим вначале электрохимическое поведение Ag,Au-сплавов в кислой нитратной среде, анализируя соответствующие анодные поляризационные кривые (рис. 4.1), полученные в квазистационарных условиях. Видно, что объемная атом-

ная доля Au в твердом растворе оказывает сильное влияние на характер анодного поведения Ag,Au-сплавов, богатых серебром. Существенное замедление процесса в сравнении с чистым Ag регистрируется, начиная уже с 5 ат. % золота (рис. 4.1). К примеру, при потенциале $E = 0.7$ В скорость ионизации Ag снижается с ~ 100 мкА/см² на серебре до ~ 20 мкА/см² на сплаве Ag5Au и почти до нуля – на твердых растворах Ag30Au и Ag35Au.

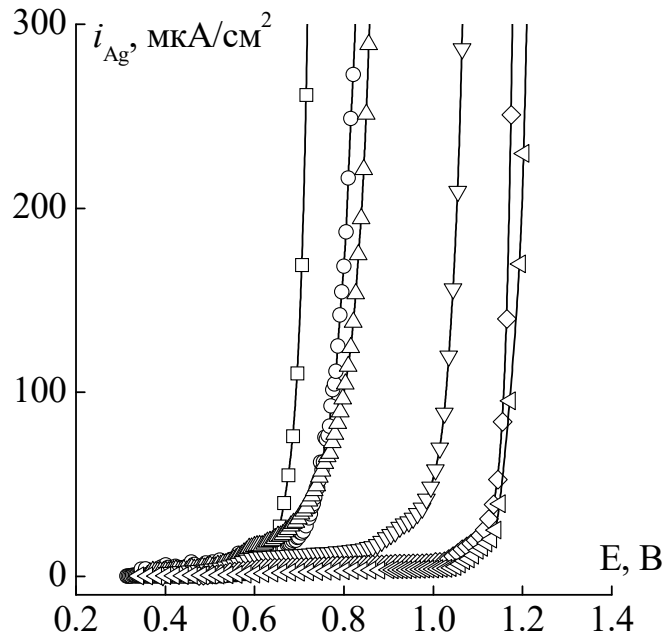


Рис. 4.1. Поляризационные кривые на серебре (□) и Ag,Au-сплавах с объемным содержанием золота 5 (○), 10 (△), 20 (▽), 30 (◇) и 35 (◁) ат. %, полученные в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ при $v = 0.5$ мВ/с

Однако при достижении некоторого критического значения потенциала E_{cr} на вольтамперограмме четко выявляется зона резкого роста плотности тока. Причиной наблюдаемого роста, в принципе, может быть не только развитие электродной поверхности, но и протекание наряду с растворением какого-либо другого электрохимического процесса (к примеру, выделения молекулярного кислорода). В то же время в [127] прямыми измерениями истинной площади электрода показано, что возникновение характерного излома на анодных поляризационных кривых твердых Ag,Au-растворов в ходе их СР в подкисленной нитратной среде вызвано именно развитием поверхности. Отметим, что использование развитых в Главе 3 физико-химических моделей потенциостатического СР для установления

твердофазной диффузионной кинетики и поиска кинетических параметров массопереноса в твердом А,В-растворе является корректным только в условиях морфологической устойчивости его поверхностного слоя, когда $f_r = \text{const}$.

Проанализируем возможность использования вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала для установления сугубо твердофазной диффузионной кинетики СР Ag,Au-сплавов, богатых серебром ($N_{\text{Ag}}^v \geq 0.65$), а также для определения характеристик диффузионной зоны, формирующейся в сплаве.

Максимум анодного тока на поляризационных кривых Ag,Au-систем [475] выявляется при скоростях сканирования потенциала $v \geq 3$ мВ/с (рис. 4.2). Область регистрации пика отвечает докритическим потенциалам, поверхностный слой сплавов морфологически стабилен. Плотность тока максимума i_{max} увеличивается с ростом v , однако критериальная зависимость Рендлса-Шевчика спрямляется и экстраполируется в начало координат лишь в растворах с концентрацией ионов $c_{\text{Ag}^+}^v \geq 5$ ммоль/дм³ и при относительно высоких скоростях развертки $v \geq 100$ мВ/с (рис. 4.2в). Оценка токов заряжения ДЭС в области потенциала максимума показала, что их вклад в общую плотность анодного тока не превышает 2%, что позволяет исключить влияние двойнослойных эффектов на форму критериальной $i_{\text{max}}, v^{1/2}$ -характеристики.

В то же время при увеличении скорости сканирования потенциал пика сдвигается в положительную сторону. По-видимому, в кинетике потенциодинамического селективного растворения Ag,Au-сплавов в подкисленной нитратной среде определенную роль играют затруднения, связанные с замедленностью стадии переноса заряда, не принятые во внимание при теоретическом моделировании процесса. Однако учитывая высокий ток обмена разряда/ионизации серебра [476], можно предположить, что вклад электрохимического перенапряжения значителен лишь на начальном этапе СР, тогда как в период формирования максимума на вольтамперограмме этим вкладом уже можно пренебречь. При этом предположение о незначительном вкладе жидкофазной диффузии в кинетику СР Ag,Au-сплавов не подтверждается экспериментом.

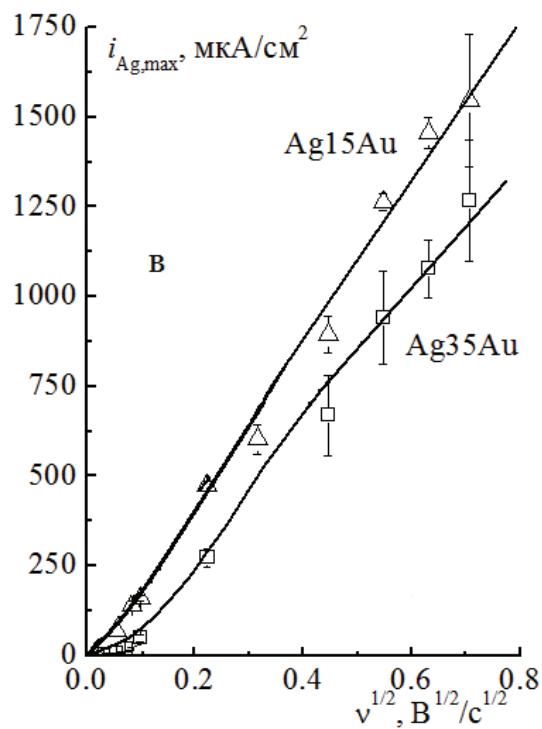
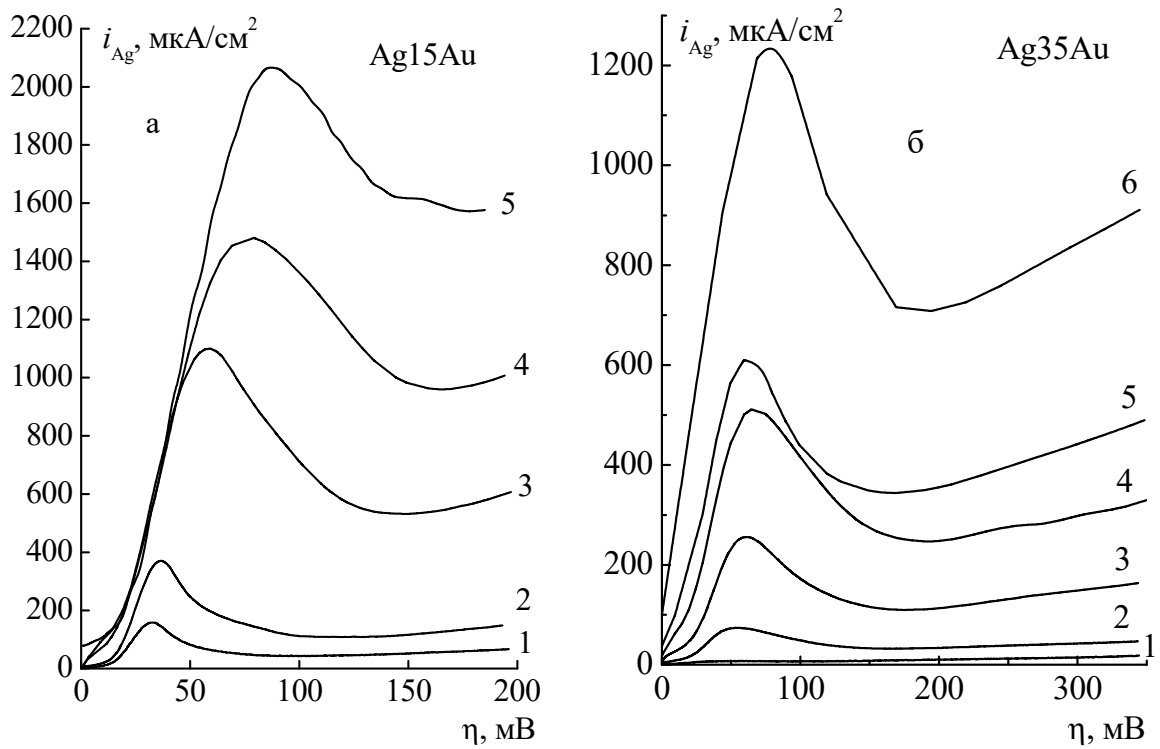


Рис. 4.2. Анодные вольтамперограммы (а,б) и зависимость максимального тока растворения серебра (в) из Ag,Au-сплавов в 0.09 М KNO_3 + 0.001 М HNO_3 + 0.01 М AgNO_3 при $v = 3$ (1); 10 (2); 50 (3); 100 (4); 200 (5); 500 (6) мВ/с

Действительно, уменьшение концентрации ионов Ag^+ в растворе до 5 ммоль/дм³ при $v = \text{const}$ приводит к снижению тока в максимуме кривой, а при более глубоком обеднении раствора ионами серебра до $c_{\text{Ag}^+}^v = 0.1$ ммоль/дм³ максимум тока на вольтамперограмме четко фиксируется только при $v < 10$ мВ/с, а при $v \geq 100$ мВ/с пик вообще не регистрируется [475].

Согласно развитой в главе 3 теории потенциодинамического СР, наблюдаемый эффект можно объяснить переходом кинетического контроля к диффузии ионов в растворе, ибо при заметном снижении концентрации ионов Ag^+ в условиях $N_{\text{Ag}}^v = \text{const}$ и $D_{\text{A}} = \text{const}$ существенно замедляется жидкофазный массоперенос. Иными словами, кинетика селективного растворения Ag,Au-сплава полностью определяется закономерностями растворения электроотрицательного компонента (серебра), а потому максимум тока на вольтамперограмме не фиксируется.

Для верификации данного заключения оценили количественный критерий смены кинетического режима, т.е. параметр Λ по формуле (3.34), предварительно определив коэффициент диффузии ионов D_{Ag^+} по данным катодной хроновольтамперометрии на Ag-электрод. Вольтамперограммы восстановления Ag^+ , полученные при разных скоростях сканирования потенциала, имеют форму кривых с максимумом (рис. 4.3), характерную для обратимого электродного процесса, в котором образуется нерастворимый продукт. Согласно [112] $I, \eta(t)$ -зависимость для такого процесса описывается уравнением (3.151), в котором вместо A фигурирует $A^{Z_{\text{A}^+}}$. Соответственно катодный ток максимума удовлетворяет уравнению (3.152), по которому с использованием численных значений наклона линейных $i_{\text{Ag}^+, \text{max}}, v^{1/2}$ - и $i_{\text{Ag}^+, \text{max}}, c_{\text{Ag}^+}^v$ -зависимостей (рис. 4.3) и проведен расчет коэффициента диффузии $D_{\text{Ag}^+} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Параметр D_{Ag} в сплаве оценивали по наклону линейного участка на $i_{\text{max}}, v^{1/2}$ -зависимости (рис. 4.2в) с применением формулы (3.154). На примере сплава Ag35Au показано, что коэффициент диффузии серебра, как и ожидалось, не зависит от концентрации ионов Ag^+ в растворе; для данной системы он составляет

$D_{\text{Ag}}^0 = 5.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Расчет показывает, что условие $\Lambda < 1$, при котором лимитирующей стадией СР сплава Ag35Au становится жидкофазная диффузия, реализуется при низком содержании ионов серебра в растворе $c_{\text{Ag}^+}^v \leq 2 \text{ ммоль/дм}^3$, что собственно и наблюдается на опыте.

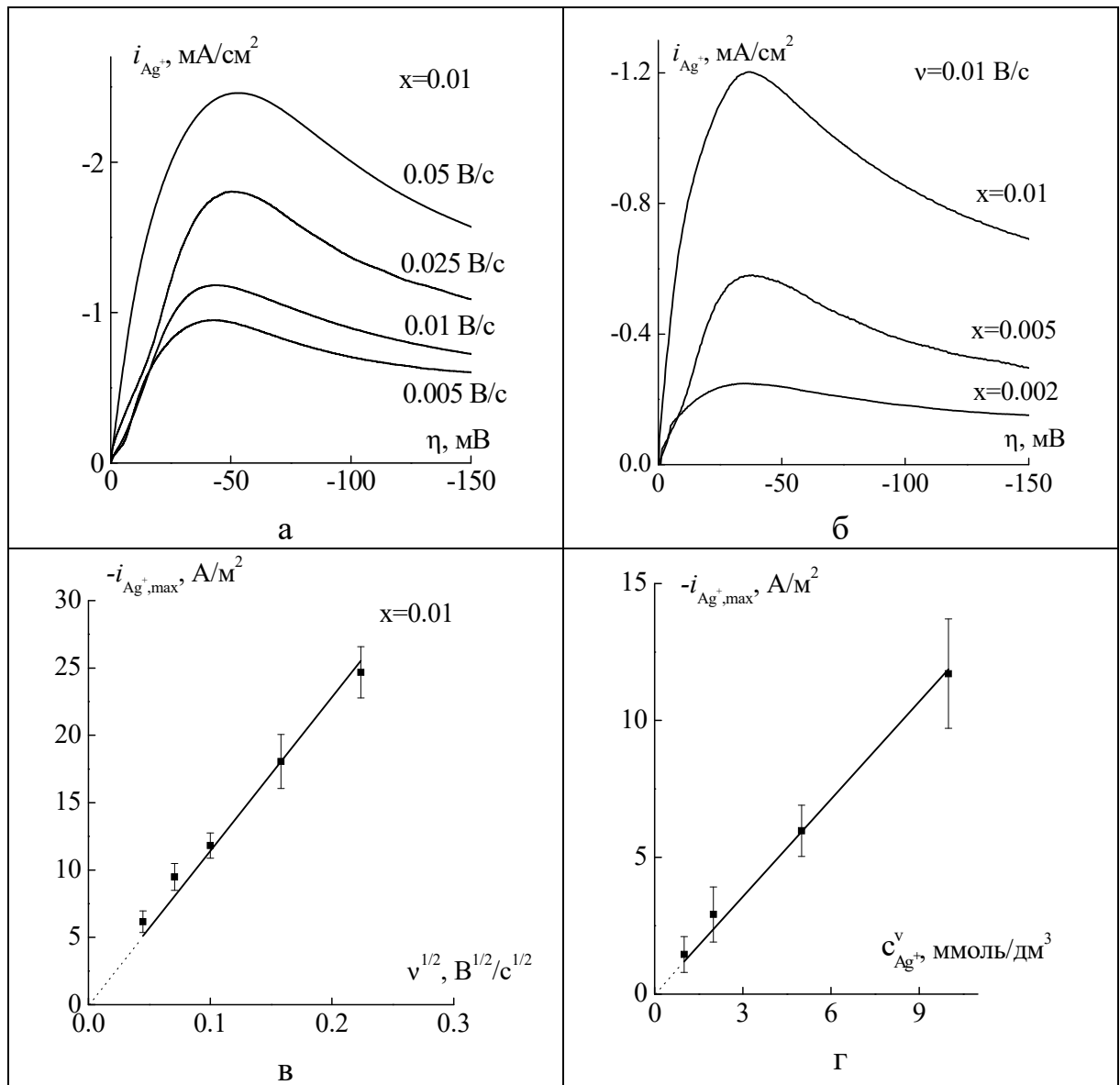


Рис. 4.3. Вольтамперограммы (а,б) и критериальные зависимости максимальной плотности тока (в,г) катодного восстановления Ag^+ на Ag-электроде в 0.1 М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + x$ М AgNO_3 от скорости развертки потенциала (б) и концентрации ионов Ag^+ в растворе (г)

Развитые в Главе 3 теоретические положения предсказывают, что сугубо твердофазному диффузионному режиму при СР бинарного металлического сплава отвечают значения параметра $\Lambda > 100$. Такие величины, однако, не достигаются даже после введения ионов серебра в раствор в количестве 10 ммоль/дм^3 . Иными словами, жидкофазная диффузия вносит вклад в общее перенапряжение процесса даже при значительном содержании ионов диффузанта в растворе. Отметим, что аналогичная кинетическая ситуация реализуется, согласно [477], при СР сплава Cu5Au в фоновом кислом сульфатном растворе: растворение меди протекает в режиме смешанной электрохимически-жидкофазно-диффузионной кинетики.

Возможным объяснением снижения контроля со стороны твердофазного массопереноса может служить очень высокое значение коэффициента диффузии D_{Ag} . Действительно, согласно потенциостатическим данным [127] диффузионная подвижность Ag-атомов в Ag,Au-сплавах, богатых серебром, при перенапряжениях $\sim 100 \text{ мВ}$ (отвечающих положению вольтамперометрического максимума) составляет порядка $10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$. Объяснить более высокое, на 3 порядка величины, значение D_{Ag} , полученное вольтамперометрически, можно изменением режима электрохимических измерений с $\eta = \text{const}$ на $\eta = vt$, а также привлекая общие представления о релаксации неравновесной вакансионной подсистемы. Вполне вероятно, что при поддержании высокой скорости развертки анодного потенциала концентрация неравновесных вакансий $N_{\square}(0)$ к моменту пикового тока весьма значительна. При $v \geq 100 \text{ мВ/с}$ токи максимума (т.е. исходные данные для расчета D_{Ag}) регистрируются при столь малых временах $t_{\text{max}} \leq 500 \text{ мс}$, что концентрация сверхравновесных вакансий, видимо, равна максимально возможному значению в данной сплавной системе, т.е. $N_{\square}(t_{\text{max}}) \approx N_{\square}(0)$.

При уменьшении скорости развертки момент фиксации пика тока t_{max} смещается в сторону все больших времен, а концентрация неравновесных вакансий $N_{\square}(t_{\text{max}})$, напротив, снижается из-за ненулевой эффективности работы стоков. Как следствие, падает и диффузионная подвижность атомов серебра в сплаве $D_{\text{Ag}}(t_{\text{max}}) = D_{\square} N_{\square}(t_{\text{max}})$, что приводит к нарушению условия $D_{\text{Ag}} = \text{const}$ и искрив-

лению критериальной $i_{\max}, v^{1/2}$ -зависимости. Наклон этой зависимости постепенно уменьшается, приближаясь к значению, отвечающему ситуации максимально эффективного стока вакансий, когда D_{Ag} определяется уже стационарными либо квазиравновесными значениями концентрации и коэффициента диффузии вакансий D_{\square} . При этом зависимость Рендлса-Шевчика снова линейаризуется, но уже при весьма малых скоростях развертки потенциала (рис. 4.2в).

Очевидно, именно уменьшение коэффициента диффузии D_{Ag} по мере снижения v повышает вероятность реализации твердофазного диффузионного режима CP Ag,Au-сплава в кислой нитратной среде при анодной потенциодинамической поляризации. Действительно, максимальный ток, найденный в области малых скоростей развертки потенциала $v < 10$ мВ/с уже практически не зависит от концентрации ионов в растворе $c_{Ag^+}^v$. В то же время очевидно, что вклад жидкофазной диффузии становится практически незаметным лишь при $v < 3$ мВ/с, когда концентрация вакансий становится весьма низкой. Однако при столь невысокой скорости сканирования ошибка определения высоты вольтамперометрического пика становится очень большой.

Таким образом, в подкисленных нитратных растворах с высоким содержанием Ag^+ , только при очень малых скоростях развертки потенциала, обеспечивающих формирование максимума на i, η -кривой при относительно высоких временах, реализуется сугубо твердофазный диффузионный режим селективного растворения сплава Ag35Au. Релаксация неравновесной вакансионной подсистемы сплава также способствует смене смешанного диффузионно-кинетического режима на твердофазно-диффузионный. Это подтверждает и анализ зависимости η_{\max} от скорости развертки потенциала (рис. 4.4).

Так, в области низких v перенапряжение максимума почти не зависит от скорости сканирования, как и предсказывает теоретическая модель; значение η_{\max} при этом, однако, немного выше теоретически ожидаемого, равного 22 мВ при $T = 293$ К. Этот факт, а также рост перенапряжения максимума при повышении v можно объяснить нарастанием вклада перенапряжения перехода заряда, которое

ведет к увеличению скорости массопереноса за счет нарастающей инжекции неравновесных вакансий в поверхностный слой к моменту формирования максимума на i, η -кривой. Ясно, что более общая теоретическая модель потенциодинамического СР бинарного твердого раствора требует, вообще говоря, дополнительного учета как релаксационных явлений в поверхностном слое растворяющегося сплава, так и необратимости стадии переноса заряда.

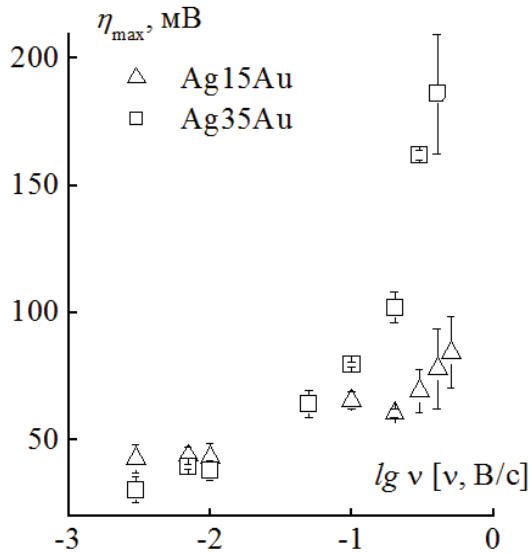


Рис. 4.4. Зависимость перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости развертки потенциала при анодном растворении серебра из Ag,Au-сплавов в 0.09 М KNO_3 + 0.001 М HNO_3 + 0.01 М AgNO_3

Аналогично системе Ag35Au, $i_{\max}, v^{1/2}$ – зависимость для сплава Ag15Au искривлена, хотя степень нелинейности заметно ниже (рис. 4.2в). Это, видимо, свидетельствует о заторможенности работы стоков неравновесных вакансий и более надежном выполнении условия $D_{\text{Ag}} = \text{const}$. Расчет коэффициента диффузии по наклону $i_{\max}, v^{1/2}$ -кривой с использованием формулы (3.154) приводит к значению $D_{\text{Ag}}^0 = 9.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Как и в случае Ag35Au-системы, оценка значений критерияльного параметра Λ позволяет сделать вывод о реализации смешанно-кинетического режима при СР сплава Ag15Au независимо от скорости развертки потенциала.

Таким образом, использование вольтамперометрического метода не позволяет прецизионно выявить роль таких эффектов СР, как твердофазная равновесная адсорбция и поверхностная шероховатость в кинетике сугубо твердофазного диффузионного массопереноса. По всей видимости, условия реализации этого режима не достигаются в широком интервале N_{Ag}^v , $c_{\text{Ag}^+}^v$ и v , а потому кинетика

процесса в момент регистрации основной критериальной характеристики метода – тока максимума – является смешанной. Поэтому при обсуждении опытных данных, полученных при малых временах регистрации вольтамперометрического пика, необходимо учитывать сопоставимость скоростей всех трех стадий СР: перехода заряда, диффузии ионов в растворе и массопереноса атомов в сплаве. Реализация твердофазного диффузионного режима, скорее всего, возможна только при весьма малых v . Однако получение достоверных экспериментальных результатов со сколь-либо приемлемой точностью при этом не представляется возможным.

В связи с этим параметры твердофазных диффузионных зон, формирующихся при СР Ag,Au-сплавов в нитратной среде, определяли [478] потенциостатическим методом, регистрируя хроноамперограммы при потенциалах ниже E_{cr} ¹.

Отметим, что атомная доля неравновесных вакансий $N_{\square}(0)$ в поверхностном слое сплавов, отличных по составу, будет разной, даже если $E = \text{const}$, ибо различаются скорости их селективного растворения. В связи с этим значения базовых параметров твердофазного диффузионного слоя в сплаве, прежде всего \tilde{D} и δ_{all} , определяются совместным влиянием N_A^v и $N_{\square}(0)$, поэтому индивидуальная роль каждой из этих концентраций не может быть оценена. Однако согласно [21] активность атомарного серебра на поверхности сплава и, следовательно, скорость его растворения будет практически одинаковой, если использовать растворы электролита с различной концентрацией Ag^+ и поддерживать неизменным не анодный потенциал E , а перенапряжение $\eta = E - E(0)$. В таком случае появляется возможность выявить роль состава твердого раствора в формировании значений коэффициента диффузии и толщины твердофазного диффузионного слоя, ибо при этом постоянным является и параметр $N_{\square}(0)$. В то же время можно оценить вклад вакансионной дефектности, изменяя перенапряжение процесса СР сплава постоянного объемного состава. Таким образом, при потенциостатическом изучении твердофазного диффузионного массопереноса более целесообразным представляется выполнение условия $\eta = \text{const}$. Очевидно, что для поддержания морфологи-

¹ Численные значения критических потенциалов приведены в главе 5.

ческой устойчивости поверхностного слоя сплава анодное перенапряжение не должно превышать критическое значение, рассчитываемое по уравнению:

$$\eta_{cr} = E_{cr} - E(0). \quad (4.1)$$

Хроноамперометрические исследования, помимо прочего, позволяют глубже понять собственно механизм СР твердых растворов, связанный с формированием неравновесных точечных дефектов. По имеющимся представлениям, основной источник неравновесных моновакансий – процесс ионизации электрохимически отрицательного компонента, в данном случае Ag. В то же время не исключено, что некоторый вклад в формирование дефектов вносит альтернативный "электрохимический канал" инжекции вакансий, а именно изменение поверхностного натяжения, вызванное смещением E от потенциала нулевого заряда сплава $E_{q=0}$ [110]. При изучении СР Ag,Au-сплавов появляется достаточно уникальная возможность в условиях $E = \text{const}$ изменять перенапряжение путем вариации $c_{Ag^+}^v$. Важно отметить, что при этом $(E - E_{q=0}) = \text{const}$, следовательно, поверхностное натяжение сплавной системы остается постоянным. Как следствие, регистрируемое в соответствующих опытах изменение плотности тока СР может быть приписано лишь "диффузионному каналу" инжекции избыточных моновакансий в поверхностный слой сплава, т.е. в результате ионизации серебра.

Эксперименты с варьированием $c_{Ag^+}^v$ осуществимы и при условии $\eta = \text{const}$, когда $N_{\square} = \text{const}$, но меняется поверхностное натяжение сплава, ибо сдвигается равновесный потенциал электрода. Если в таких опытах скорость СР, контролируемого твердофазным диффузионным массопереносом, остается постоянной, это служит непосредственным указанием на превалирование именно диффузионного, а не электрохимического канала инжекции моновакансий.

Рис. 4.5 и 4.6 показывают, что при неизменной объемной концентрации ионов Ag^+ в растворе электролита парциальная скорость растворения Ag из Ag,Au-сплавов растет с увеличением перенапряжения и атомной доли Ag в сплаве. В целом это соответствует всем теоретическим моделям потенциостатического СР гомогенного А,В-сплава, рассмотренным в главе 3.

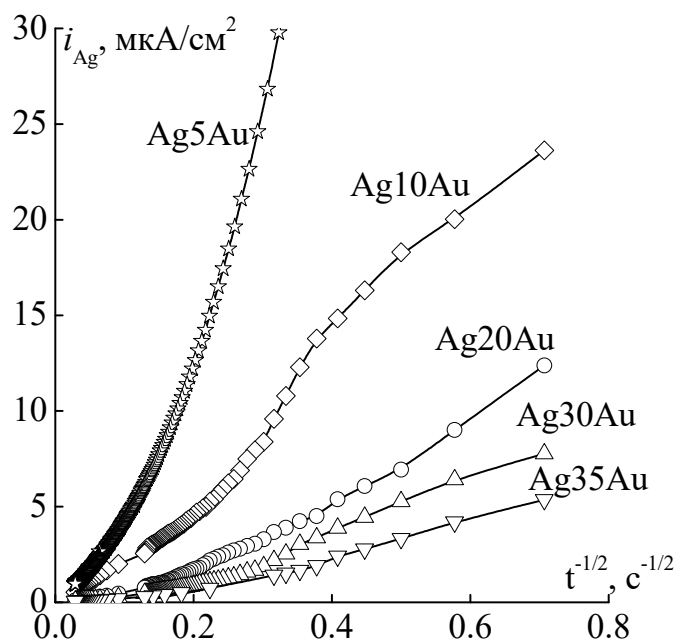


Рис. 4.5. Кривые спада тока Ag,Au-сплавов в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при $\eta = 0.1$ В

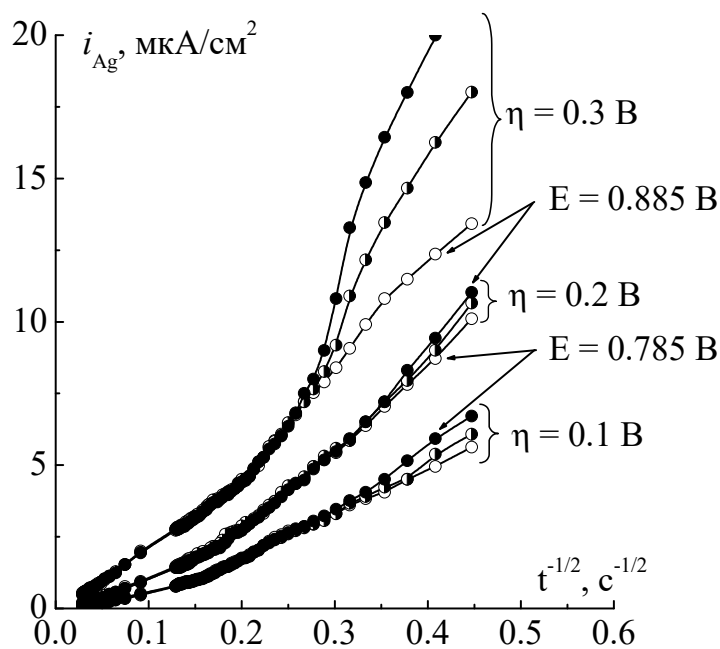


Рис. 4.6. Кривые спада тока, полученные на сплаве Ag₂₀Au в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + x М AgNO₃ при разном значении анодного потенциала E и перенапряжения η ; x = 10⁻⁴ (○); 10⁻³ (◐) и 10⁻² (●)

В то же время в $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -координатах, критериальных для сугубо диффузионной кинетики (если $D_A = \text{const}$ или $\tilde{D} = \text{const}$), опытные хроноамперограммы существенно нелинейны и спрямляются только при $t > 50 \div 100$ с.

Возможными причинами нелинейности катодных кривых спада тока являются: смена природы контролирующей стадии, например, переход от диффузии ионов Ag^+ в растворе к массопереносу в сплаве; снижение коэффициента взаимодиффузии во времени из-за релаксации дефектности поверхностного слоя, а также геометрическая нерегулярность электродной поверхности, т.е. эффект шероховатости.

Для ответа на вопрос, не вызвано ли искривление $i_{\text{Ag}}, t^{-1/2}$ -хроноамперограмм переходом кинетического контроля СР от стадии переноса заряда или диффузии Ag^+ в растворе к диффузии атомов в фазе сплава, воспользовались выводами физико-химической модели θ ($\eta = \text{const}$). Проверяя условия (3.35), принимали во внимание, что ток обмена стадии разряда/ионизации Ag достаточно велик. Так, по данным [476] $i_{0,\text{Ag}} \sim 10^3 \text{ A/cm}^2$ для нитратного раствора ($c_{\text{Ag}^+}^v = 0.05 \text{ M}$). Считали, что коэффициент переноса заряда анодной реакции β равен $1/2$.

Значение коэффициента диффузии катионов серебра, которое также требуется для проверки условий (3.35), определяли потенциостатическим методом. Катодные хроноамперограммы восстановления Ag^+ на Ag-электроде при разном перенапряжении, перестроенные в $i_{\text{Ag}}, t^{-1/2}$ -координатах, линейризуются (рис. 4.7) и экстраполируются в начало координат, тем самым подтверждается сугубо диффузионный контроль электрохимического восстановления катионов серебра.

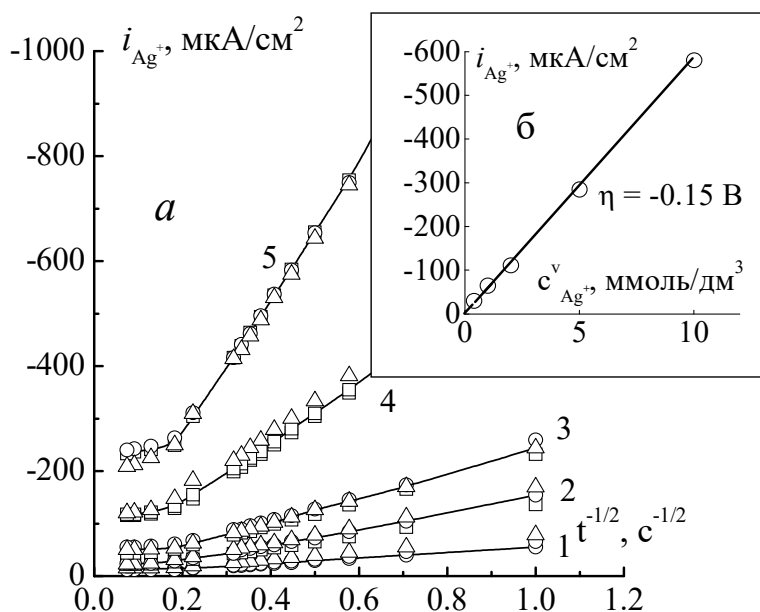


Рис. 4.7. (а) – Катодные кривые спада тока и (б) – концентрационная зависимость плотности тока восстановления ($t = 5 \text{ с}$) на Ag в $0.1 \text{ M NaNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + x \text{ M AgNO}_3$; $x = 0.0004$ (1); 0.001 (2); 0.002 ; (3); 0.005 (4); 0.01 (5) при $\eta = -0.1$ (\square); -0.15 (\circ) и -0.2 V (\triangle)

Катодная плотность тока при неизменном перенапряжении линейно растет с концентрацией ионов серебра, но не изменяется с перенапряжением при $c_{\text{Ag}^+}^v = \text{const}$. Данный результат полностью согласуется с уравнением (3.41), справедливым и для процесса восстановления, которое при высоком катодном перенапряжении принимает вид [112]:

$$I_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}(t) = -\frac{z_{\text{A}} F c_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}^v D_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}^{1/2} S_g}{\pi^{1/2} t^{1/2}}. \quad (4.2)$$

Расчет коэффициента диффузии по (4.2) дает $D_{\text{Ag}^+} = 0.56 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что вполне соответствует справочным данным [479], согласно которым при бесконечном разведении водного раствора $D_{\text{Ag}^+} = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Резонно задаться вопросом о необходимости учета шероховатости для уточнения D_{Ag^+} , ибо формула (4.2) получена для идеально гладкой электродной поверхности. Исходим из того, что концентрационное поле ионов металла вблизи шероховатого электрода может быть описано системой уравнений, аналогичной (3.21). Вследствие этого токи на электродах с шероховатой и идеально гладкой поверхностью должны быть связаны соотношением (3.50а). Полагая $\Phi'_1 = \Phi(N_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}^v; K_{\text{ads}}) = 1$, принимая во внимание (4.2) и (3.53а), приходим к выражению для силы тока восстановления ионов на шероховатом плоском электроде:

$$I_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}, \text{rough}}}(t) = -\frac{z_{\text{A}} F c_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}^v D_{\text{A}^{z_{\text{A}^+}}}^{1/2} S_g}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \cdot \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (4.3)$$

Данное соотношение является теоретическим обоснованием использования катодной хроноамперометрии для определения фактора шероховатости твердого металлического электрода (Глава 2, разделы 2.3.2.1 и 2.3.2.2).

Оценить параметры t_1 и t_2 можно по формулам (3.54) и (3.55), привлекая значения коэффициента диффузии D_{Ag^+} , фактора шероховатости f_r и среднего расстояния между неровностями $\bar{\lambda}$. Последний параметр оценивали, исходя из условий подготовки Ag-электрода. Среднюю высоту неровностей $\bar{\epsilon}$ считали рав-

ной среднему размеру зерна абразива ($\sim 10^{-4}$ см) шлифовальной корундовой бумаги, используемой на этапе зачистки электрода. Предполагая, в первом приближении, что профиль поверхности в среднем близок к двумерному синусоидальному, т.е. $\xi(x) = \bar{\epsilon} \left[1 - \cos(2\pi x / \bar{\lambda}) \right]$, по формуле (3.60) нашли $\bar{\lambda} = 5 \cdot 10^{-4}$ см. Используя значения D_{Ag^+} и $\bar{\lambda}$, по выражению (3.55) рассчитали параметр t_2 для катодного восстановления ионов Ag^+ . Найденное значение составляет порядка 10^{-2} с, что существенно меньше времени получения всех катодных кривых спада тока на Ag. Наконец, по выражению (3.51) (фактически – по формуле (3.38)) вычислили значение толщины жидкофазного диффузионного слоя δ_{sol} ; его значение уже к моменту времени $t = 1$ с составило около 10^{-2} см. Как следствие, на протяжении всего эксперимента $\delta_{\text{sol}} \gg \bar{\lambda}$, поэтому при определении D_{Ag^+} потенциостатическим методом можно пользоваться уравнением (4.2), не скорректированным на фактор шероховатости электродной поверхности.

Таким образом, эффект поверхностной шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемых процессов, как и предсказывает теоретическая модель хроноамперометрии на шероховатом электроде (раздел 3.2, модель II), определяется, прежде всего, соотношением между толщиной диффузионной зоны и размером неровностей. При этом расчет параметров массопереноса в жидкой фазе с достаточно высокими коэффициентами диффузии, по опытным данным, полученным при $t \geq 1$ с, вообще не требует поправки на f_r .

Анализ показывает, что введение катионов серебра в раствор электролита на уровне не менее 10^{-4} М, а также высокие значения отношения $D_{\text{Ag}^+} / D_{\text{Ag}}^0$ ¹ и тока обмена i_0 обеспечивают надежное выполнение условий (3.35) на протяжении всего периода регистрации кривых спада тока для сплавов и растворов разного химического состава, причем независимо от перенапряжения (табл. 4.1). Заметим, что использование в (3.35) коэффициентов диффузии $D_{\text{Ag}} < D_{\text{Ag}}^0$ и взаимной диф-

¹ Значения D_{Ag}^0 оценивали по (3.37), используя линейные участки катодных хроноамперограмм (рис. 4.5 и 4.6).

фузии $\tilde{D} < D_{Ag}^0$, полученных далее по моделям I – IV, дополнительно подтверждает данное заключение. Иными словами, диффузия ионов в растворе не должна оказывать влияния на форму кривых спада тока. Действительно, хроноамперограммы, регистрируемые при $\eta = \text{const}$ и $t \geq 10$ с в растворах с различной концентрацией Ag^+ , практически совпадают (рис. 4.6), что свидетельствует о контроле СР Ag,Au-сплавов стадией твердофазного диффузионного массопереноса.

Таблица 4.1

Значения параметров $ht^{1/2}$ (числитель) и $e^{-\frac{F}{RT}\eta}/\Lambda$ (знаменатель) при $\beta = 0.5$ к моменту времени $t = 1$ с

N_{Ag}^v	$N_{Ag}^v \phi_I'$	$c_{Ag^+}^v, M$	$i_0, A/cm^2$	η, V	Модель		
					0	I	II
0.95	0.936	10^{-2}	200	0.1	$1.1 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^7$
					$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$
0.95	0.936	10^{-4}	2	0.1	$1.1 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^5$
					$1.1 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$
0.65	0.626	10^{-2}	200	0.1	$2.6 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^8$
					$4.9 \cdot 10^{-5}$	$5.05 \cdot 10^{-5}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$
0.65	0.626	10^{-2}	200	0.3	$3.2 \cdot 10^9$	$3.1 \cdot 10^9$	$5.9 \cdot 10^9$
					$7.9 \cdot 10^{-8}$	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$

На начальном участке кривой спада тока проявляется влияние $c_{Ag^+}^v$, которое, вообще говоря, может соответствовать переходу от стадий декристаллизации (пустотного зародышеобразования, поверхностной диффузии адсорбированного атома) к твердофазному диффузионному массопереносу в фазе сплава, что в ходе теоретического анализа не учтено. В связи с этим в дальнейшем принимали во внимание лишь участки i, t -кривых, регистрируемые при $t > 10$ с, как соответствующие режиму массопереноса в фазе сплава.

4.1.2. Эффект твердофазной адсорбции

Насколько расчетное значение коэффициента диффузии серебра чувствительно к учету изменения поверхностного состава сплава, которое проявляется

еще до начала СР? Для ответа на этот вопрос рассчитали параметры D_{Ag}^0 и D_{Ag}^I по формулам (3.37) и (3.44), используя линейные участки $i_{\text{Ag}}, t^{-1/2}$ -характеристик. Принимали во внимание, что функция $\phi'_I = \Phi(N_{\text{Ag}}^v; K_{\text{ads}})$ для изучаемой металлической системы описывается выражением [60]:

$$\Phi(N_{\text{Ag}}^v; K_{\text{ads}}) = \left\{ N_{\text{Ag}}^v + K_{\text{ads}} (1 - N_{\text{Ag}}^v) \exp \left[-2\chi \frac{N_{\text{Ag}}^v (1 - N_{\text{Ag}}^v) (K_{\text{ads}} - 1)}{1 + K_{\text{ads}} (1 - N_{\text{Ag}}^v)} \right] \right\}^{-1}. \quad (4.4)$$

Здесь через параметр χ учитывается характер межчастичных взаимодействий в фазе сплава. В случае $\text{Ag} - \text{Au} | \text{ClO}_4^- (\text{H}_2\text{O})$ в [60] получено, что $\chi = 1.21 \pm 0.13$; $K_{\text{ads}} = 1.26 \pm 0.14$; для электродной системы $\text{Ag} - \text{Au} | \text{F}^- (\text{H}_2\text{O})$ величины $\chi = 1.60 \pm 0.10$; $K_{\text{ads}} = 1.46 \pm 0.12$. Эти данные указывают на неидеальность твердого раствора золота в серебре и наличие небольших отрицательных отклонений от закона Рауля ($\chi > 0$). При этом золото проявляет повышенную поверхностную активность ($K_{\text{ads}} > 1$), вследствие чего функция $\Phi(N_{\text{Ag}}^v; K_{\text{ads}}) < 1$. Полагали, что природа поверхностно неактивного аниона (ClO_4^- или F^-) практически не оказывает влияния на параметры K_{ads} и χ . Поэтому при расчете $\phi'_I = \Phi(N_{\text{Ag}}^v; K_{\text{ads}})$ для системы $\text{Ag} - \text{Au} | \text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})$ использовали их средние значения.

Оказалось, что учет поверхностной сегрегации компонентов в поверхностном слое Ag, Au -сплавов по модели I не приводит к существенному изменению расчетной величины D_{Ag} (табл. 4.2).

В то же время значения D_{Ag}^I , скорректированные на эффект равновесной твердофазной адсорбции, оказались все-таки несколько выше найденных по наиболее простой модели 0, ибо $\phi'_I < 1$. Различие снижается при увеличении атомной доли серебра в сплаве, поскольку при этом уменьшается и степень относительного обогащения поверхности сплава золотом [60].

Таблица 4.2

Коэффициенты диффузии серебра $D_{Ag} \cdot 10^{18}$ (см²/с) (модели 0-III) и коэффициенты взаимодиффузии $\tilde{D} \cdot 10^{18}$ (см²/с) (модель III) в сплавах системы Ag-Au, найденные в рамках разных физико-химических моделей твердофазной диффузии при потенциостатическом избирательном растворении

N_{Ag}^v	$N_{Ag}^v \phi'_I$	$\eta, В$	Модель			
			0	I	II	III
0.95	0.936	0.1	185	191	60.9	2.58
0.90	0.878	0.1	75.1	78.9	23.8	2.01
0.80	0.774	0.1	4.40	4.70	1.34	0.22
		0.2	20.7	22.1	6.32	1.07
		0.3	83.8	89.5	25.6	4.33
0.70	0.675	0.1	1.12	1.20	0.34	0.09
		0.2	4.32	4.65	1.32	0.34
		0.3	14.8	15.9	4.49	1.15
0.65	0.626	0.1	0.82	0.88	0.24	0.07
		0.2	4.38	4.72	1.29	0.39
		0.3	12.5	13.4	3.68	1.11

4.1.3. Эффект шероховатости поверхности электрода

Теоретический анализ хроноамперометрии шероховатого электрода, проведенный в главе 3, показал, что характерное искривление коттрелевой хроноамперограммы может быть вызвано спадом функции шероховатости ϕ'_II во времени из-за постепенного сглаживания и уменьшения площади фронта диффузии. Отличие ϕ'_II от единицы вызвано наличием на поверхности электрода неровностей разной формы и размера. При этом прогиб $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -характеристики, обусловленный именно шероховатостью электрода, должен наблюдаться в пределах интервала времен регистрации кривой спада тока $t_1 \leq t \leq t_2$, где t_1 и t_2 – границы переходной зоны на коттрелевой хроноамперограмме. Они были оценены [465] по уравнениям (3.54) и (3.55) с привлечением D_{Ag}^0 и D_{Ag}^I (табл. 4.2) и факторов шероховатости f_r . В расчетах использовали и значения параметров λ_{min} и λ_{max} (периода коротковолновой и длинноволновой шероховатости соответственно), найденных статистическим анализом АСМ-микрофотографий электродной поверхности (рис. 4.8 и 4.9) в компьютерной программе Gwyddion.

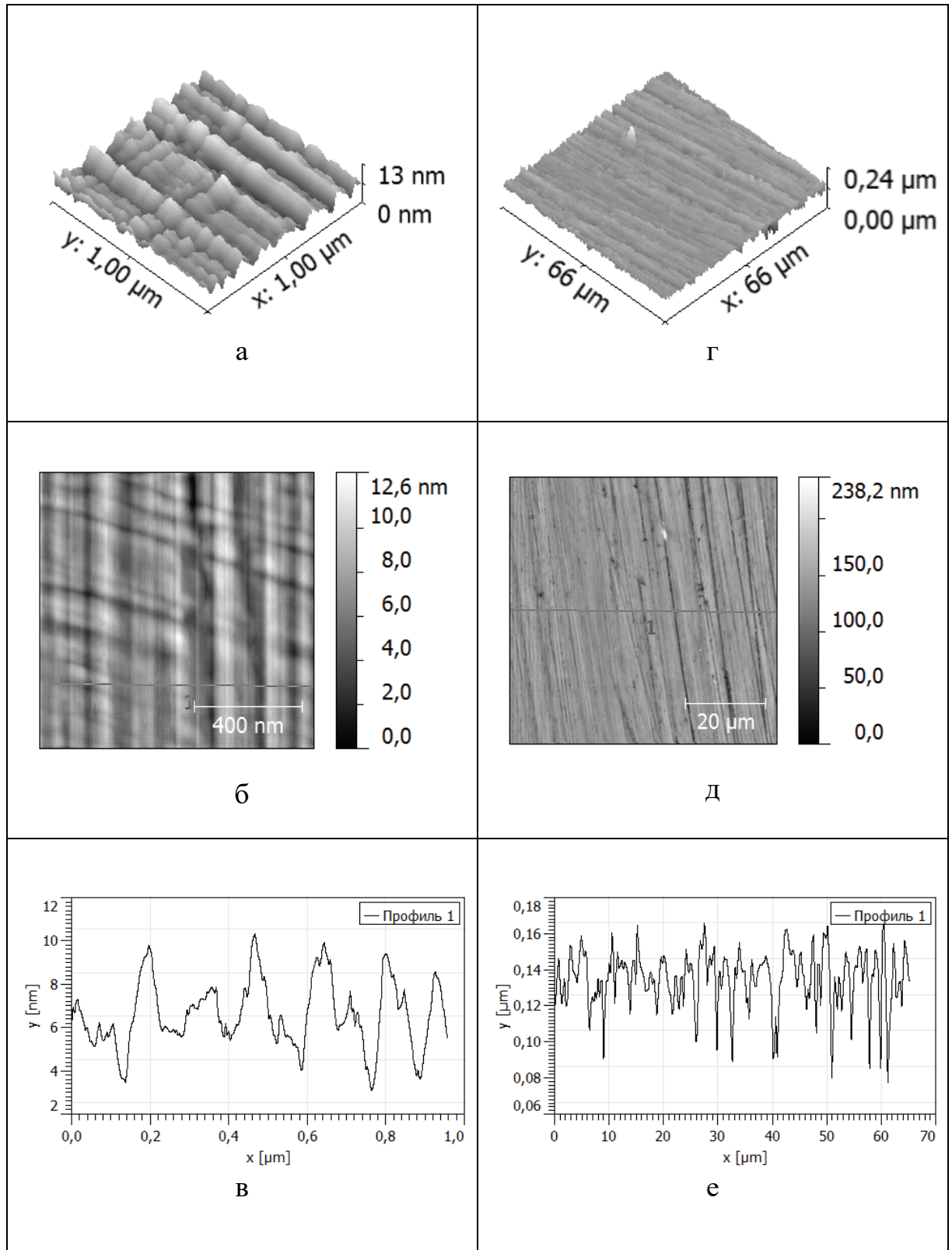


Рис. 4.8. АСМ-фотографии (а,б,г,д) и профили (в,е) поверхности сплава Ag_4Au , полученные сканированием площадок размером $1 \times 1 \mu\text{м}^2$ (а-в) и $67 \times 67 \mu\text{м}^2$ (г-е)

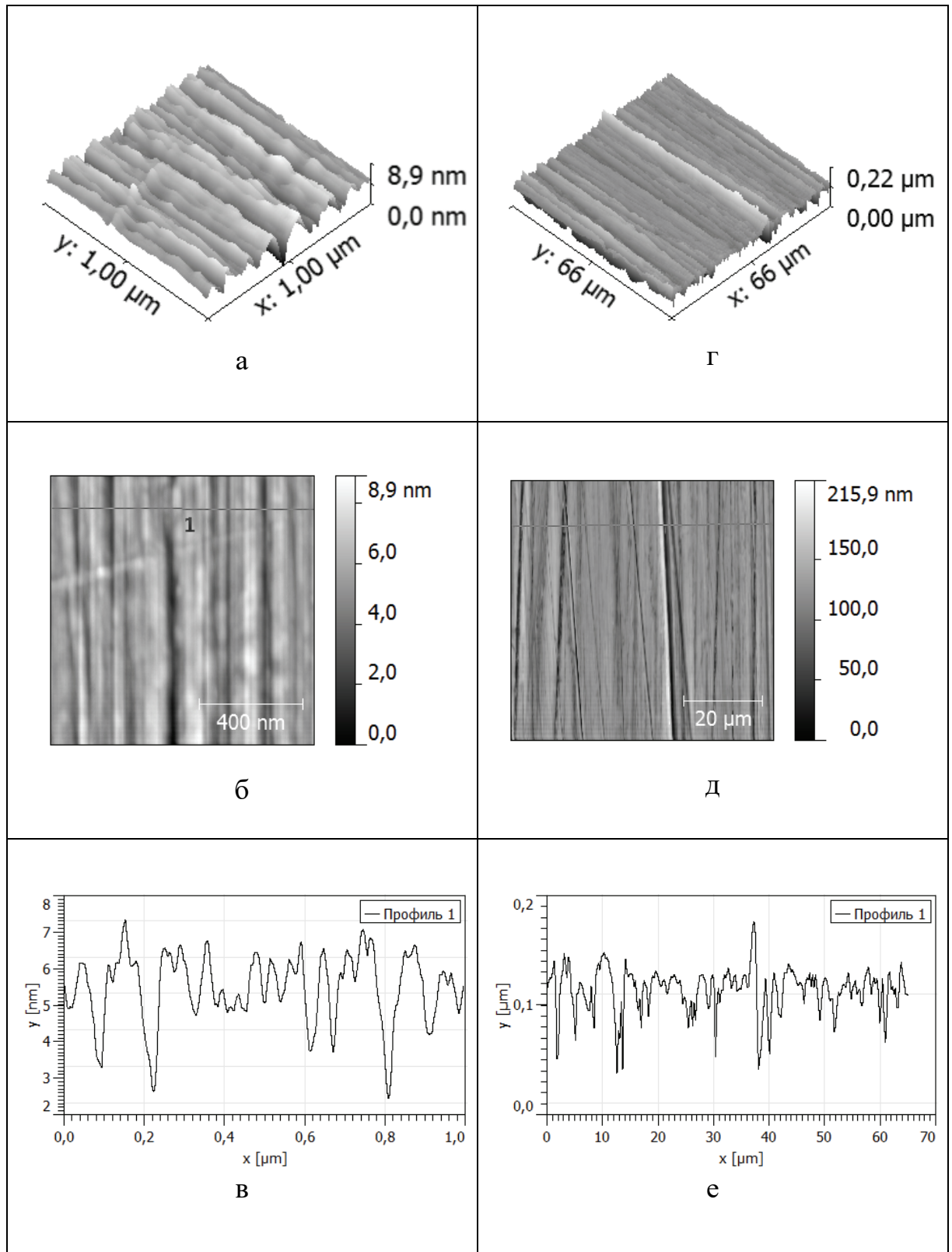


Рис. 4.9. АСМ-фотографии (а,б,г,д) и профили (в,е) поверхности сплава $Ag_{15}Au$, полученные сканированием площадок размером $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (а-в) и $67 \times 67 \mu\text{m}^2$ (г-е)

Оказалось, что параметры λ_{\min} и λ_{\max} практически не зависят от состава сплава и в среднем составляют 0.092 ± 0.003 мкм и 2.8 ± 0.2 мкм соответственно. Это можно объяснить одинаковыми условиями режима предподготовки поверхности электродов к опыту. Отношение $\lambda_{\max}/\lambda_{\min} \approx 30$ заметно превышает единицу, следовательно, электродная поверхность представляет собой суперпозицию множества различных гармоник, поэтому наиболее реалистичным подходом к ее математическому описанию является использование ограниченной случайной функции Вейерштрасса-Мандельброта (1.15).

Подтверждением тому служат данные статистического анализа поверхностных профилей Ag,Au-сплавов, которые характеризуются фрактальной размерностью $R_f = 2.44 \pm 0.01$. Таким образом, использование не среднего ($\bar{\lambda}$), а только наименьшего и наибольшего расстояний между неровностями поверхности исследуемых сплавов позволяет корректно оценить границы зоны нелинейного изменения функции шероховатости (параметры t_1 и t_2), а значит, и области искривления коттрелевых хроноамперограмм Ag,Au-систем, связанного с шероховатостью электродов.

Оказалось, что оба временных параметра существенно уменьшаются при увеличении перенапряжения и атомной доли Ag в сплаве (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Временные границы зоны нелинейности хроноамперограмм Ag,Au-сплавов, вызванной эффектом микрошероховатости

N_{Ag}^v	$\eta, \text{В}$	Параметр	Модель				
			0	I	II	III	IV
							сток в бивакансии
0.90	0.1	$t_1, \text{с}$	$1.46 \cdot 10^3$	$1.39 \cdot 10^3$	$4.61 \cdot 10^3$	$5.46 \cdot 10^4$	$5.30 \cdot 10^4$
		$t_2, \text{с}$	$2.19 \cdot 10^8$	$2.09 \cdot 10^8$	$6.91 \cdot 10^8$	$8.18 \cdot 10^9$	$7.95 \cdot 10^9$
0.70	0.1	$t_1, \text{с}$	$7.77 \cdot 10^4$	$7.25 \cdot 10^4$	$2.56 \cdot 10^5$	$9.67 \cdot 10^5$	$3.11 \cdot 10^5$
		$t_2, \text{с}$	$1.49 \cdot 10^{10}$	$1.39 \cdot 10^{10}$	$4.92 \cdot 10^{10}$	$1.86 \cdot 10^{11}$	$5.97 \cdot 10^{10}$
	0.2	$t_1, \text{с}$	$2.01 \cdot 10^4$	$1.87 \cdot 10^4$	$6.59 \cdot 10^4$	$2.56 \cdot 10^5$	$9.07 \cdot 10^4$
		$t_2, \text{с}$	$3.87 \cdot 10^9$	$3.59 \cdot 10^9$	$1.27 \cdot 10^{10}$	$4.92 \cdot 10^{10}$	$1.74 \cdot 10^{10}$
	0.3	$t_1, \text{с}$	$5.88 \cdot 10^3$	$5.47 \cdot 10^3$	$1.94 \cdot 10^4$	$7.57 \cdot 10^4$	$3.22 \cdot 10^4$
		$t_2, \text{с}$	$1.13 \cdot 10^9$	$1.05 \cdot 10^9$	$3.72 \cdot 10^9$	$1.45 \cdot 10^{10}$	$6.19 \cdot 10^9$

Важно отметить, однако, что величина t_1 (не говоря о t_2) заметно превышает время снятия кривых спада тока, составляющее не более 10^3 с. Следовательно, область нелинейности на катодных хроноамперограммах Ag,Au-сплавов вызвана не эффектом шероховатости электрода. Кроме того, согласно уравнению (3.53в), его учет при расчете D_{Ag}^{II} весьма прост: значение D_{Ag}^I достаточно разделить на f_r^2 (табл. 4.2).

Вычисление толщины диффузионного слоя по (3.39), (3.46) и (3.53б) приводит к заключению, что δ_{all}^{0-II} очень мала и на протяжении всего периода регистрации кривой спада тока намного меньше минимального расстояния между неровностями λ_{min} , причем независимо от анодного перенапряжения и состава сплава (рис. 4.10).

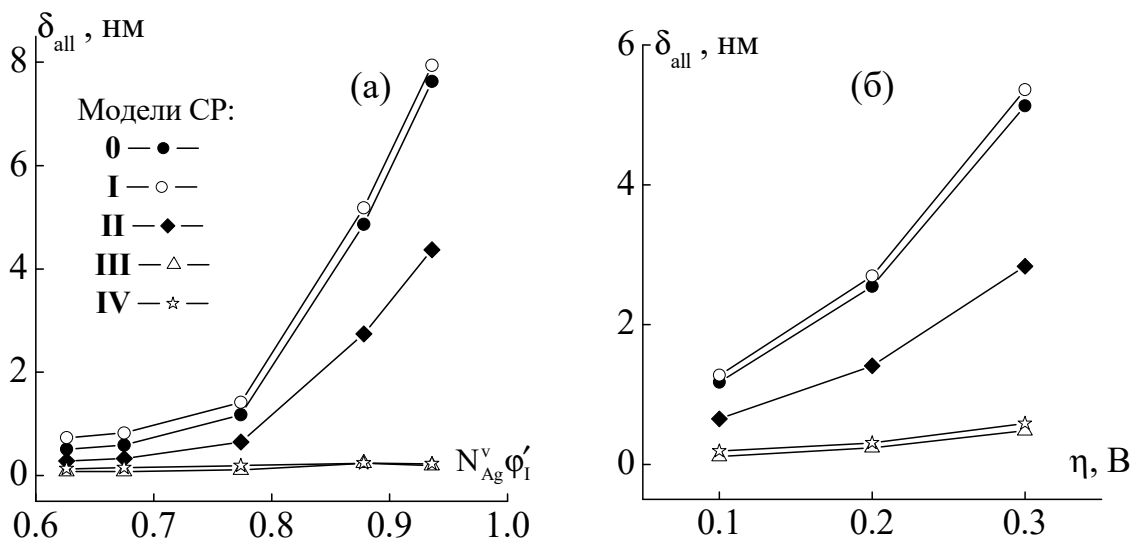


Рис. 4.10. Толщина диффузионного слоя в Ag,Au-сплавах, сформированного к моменту времени $t = 1000$ с, в зависимости: (а) – от состава сплава при $\eta = 0.1$ В; (б) – от перенапряжения для твердого раствора Ag₂₀Au

Поправка на f_r лишь дополнительно, в 2-3 раза, снижает расчетное значение δ_{all} . Все это свидетельствует о том, что диффузионный фронт в твердой фазе сплава практически идентичен по форме профилю шероховатой электродной поверхности. Поэтому поток диффузии и парциальный ток растворения Ag должны быть нормированы на единицу истинной, а не геометрической площади поверхности электрода.

Отметим, что совокупный учет эффектов шероховатости и равновесной поверхностной сегрегации приводит к заметному снижению (в 3-4 раза) расчетного значения D_{Ag}^{II} в сравнении с D_{Ag}^0 (табл. 4.2).

4.1.4. Эффект смещения межфазной границы

Теоретические модели **0**, **I** и **II** позволяют выяснить, на каком этапе СР и каким образом следует принимать во внимание жидкофазный массоперенос ионов, твердофазную адсорбцию и шероховатость электродной поверхности. Недостаток всех этих моделей – не вполне точное описание диффузионной ситуации в поверхностном слое сплава. Отличительными особенностями массопереноса в твердом растворе замещения являются релаксация неравновесной вакансионной подсистемы и смещение межфазной поверхности, так как процесс осуществляется путем взаимной диффузии, что учтено в моделях **III** и **IV**.

Значения коэффициента взаимодиффузии \tilde{D}^{III} в Ag,Au-сплавах, рассчитанные в рамках модели **III** по наклону линейного участка на $i_{Ag}t^{-1/2}$ -кривой с использованием выражений (3.68) и (3.71), приведены в табл. 4.2. Отношение $D_{Ag}^{II} / \tilde{D}^{III}$ отражает вклад смещения межфазной границы в величину коэффициента взаимной диффузии; оно практически не зависит от перенапряжения, но растет с 3 до 24 при увеличении N_{Ag}^V от 65 до 95 ат. %. Это полностью соответствует заключению [119,120], что массообмен электроотрицательного компонента с внешней средой, приводящий к существенному смещению межфазной поверхности, играет заметную роль только при избирательном растворении сплавов, богатых этим компонентом. В пользу такого вывода свидетельствует и тот факт, что значение толщины диффузионного слоя тоже более чувствительно к учету смещения границы именно в сплавах с $N_{Ag}^V > 0.7$ (рис. 4.10).

4.1.5. Эффект релаксации дефектности поверхностного слоя

Совокупность приведенных данных свидетельствует, что характерный прогиб опытных хроноамперограмм Ag,Au-сплавов в коттрелевых координатах не

связан ни с шероховатостью поверхности электрода, ни с вкладом жидкофазного транспорта ионов Ag^+ . Наиболее вероятной причиной нарушения прямолинейности $i_{\text{Ag}}, t^{-1/2}$ -зависимостей является постепенное исчезновение неравновесных моновакансий, формирующихся на начальном этапе СР. Вероятно, точечные дефекты с конечной скоростью ассимилируются на стоках различной природы, что является причиной уменьшения коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} во времени. Как следствие, исходное условие $\tilde{D} = \text{const}$ не выполняется, а наклон $i_{\text{Ag}}, t^{-1/2}$ -зависимости постепенно снижается.

Модель IV позволяет количественно учесть эту особенность СР, причем для электродов с фактором шероховатости $f_r > 1$, т.е. принимает во внимание все базовые эффекты СР твердых растворов замещения и в наибольшей степени подходит для корректного расчета параметров твердофазного массопереноса. Однако толщина диффузионной зоны, полученная в рамках этой модели, в 10-20 раз меньше найденной по модели 0 (рис. 4.10). По всей видимости, значения $\delta_{\text{all}}^{\text{IV}}$, составляющие лишь 0.2-0.3 нм за 1000 с СР при $\eta \leq 0.2$ В, характеризуют некую эффективную толщину диффузионного слоя, который рассечен глубокими "диффузионными клиньями", образующимися по межзеренным границам поликристаллического сплава. Очевидно, по этой же причине значения иных диффузионных параметров, найденных в рамках модели IV, тоже являются эффективными.

Сопоставляя опытные кривые спада тока с выражением (3.77), методом нелинейного аппроксимационного анализа получили значения коэффициентов взаимодиффузии $\tilde{D}^{\text{IV}}(0)$. Кроме того, по соотношению

$$N_{\square}^{\text{IV}}(0) = \tilde{D}^{\text{IV}}(0) / D_{\square}(\text{Ag} - \text{Au}) \quad (4.5)$$

оценили начальную концентрацию сверхравновесных вакансий $N_{\square}^{\text{IV}}(0)$. Значение коэффициента диффузии моновакансий в бинарном сплаве D_{\square} при 298 К рассчитывали в рамках линейного приближения:

$$D_{\square}(\text{A} - \text{B}) = N_{\text{A}}^{\text{v}} D_{\square}(\text{A}) + N_{\text{B}}^{\text{v}} D_{\square}(\text{B}). \quad (4.6)$$

В свою очередь $D_{\square}(A) = D_A^*(A)/N_{\square}^v(A)$ и $D_{\square}(B) = D_B^*(B)/N_{\square}^v(B)$. Учтем, что равновесная концентрация вакансий в металлах $N_{\square}^v(A)$ и $N_{\square}^v(B)$ может быть оценена по стандартным молярным энергиям Гиббса их образования:

$$N_{\square}^{\text{eq}}(A) = e^{\Delta_f G_{\square}^{\circ}(A)/RT}, \quad (4.7) \quad N_{\square}^{\text{eq}}(B) = e^{\Delta_f G_{\square}^{\circ}(B)/RT}, \quad (4.8)$$

тогда соотношение для оценки коэффициента диффузии вакансий в А,В-сплаве можно записать следующим образом:

$$D_{\square}(A-B) = N_A^v D_A^*(A) e^{\Delta_f G_{\square}^{\circ}(A)/RT} + N_B^v D_B^*(B) e^{\Delta_f G_{\square}^{\circ}(B)/RT}. \quad (4.9)$$

При 298 К значения $D_{\text{Ag}}^*(\text{Ag}) = 3.3 \cdot 10^{-32}$ см²/с; $D_{\text{Au}}^*(\text{Au}) = 4.74 \cdot 10^{-32}$ см²/с [480], а $\Delta_f G_{\square}^{\circ}(\text{Ag}) = 102.4$ кДж/моль; $\Delta_f G_{\square}^{\circ}(\text{Au}) = 90.4$ кДж/моль [481]. Расчет показывает (табл. 4.4), что с ростом атомной доли серебра в Ag,Au-сплавах равновесная концентрация моновакансий падает, в то время как их эффективный коэффициент диффузии слабо увеличивается.

Таблица 4.4

Равновесная концентрация и коэффициент диффузии вакансий в Ag,Au-сплавах

Параметр	N_{Ag}^v									
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
$N_{\square}^{\text{eq}} \cdot 10^{19}$	18.9	10.6	7.49	5.84	4.82	2.70	2.34	2.14	1.93	1.77
$D_{\square} \cdot 10^{15}$, см ² /с	1.79	3.24	4.69	6.14	7.60	14.9	17.8	19.9	22.8	25.9

Оказалось, что оба параметра – $\tilde{D}(0)$ и $N_{\square}(0)$, найденные при различных исходных предположениях о природе доминирующего стока вакансий (в бивакансии или к дефектам структуры), в целом отличаются мало (табл. 4.5). Данное заключение справедливо независимо от перенапряжения и состава Ag,Au-сплава. Казалось бы, можно предположить, что оба рассматриваемых канала стока вакансий близки по эффективности. Косвенным подтверждением является результат

оценки условий искривления графиков $i_{Ag} - t^{-1/2}$, проведенной с использованием значений константы скорости формирования бивакансионных комплексов k_2 и среднего времени жизни моновакансий τ_{\square} (табл. 4.6). Действительно, соответствующие условия $t/\tau_{\square} \sim 1$ (ассимиляция вакансий планарными дефектами) и $k_2 N_{\square}(0)t \sim 1$ (образование бивакансий) [126-128] выполняются в равной мере. В то же время ряд фактов приводит к выводу, что ситуация со стоками моновакансий, рассмотренная в модели IV, заметно упрощена. Например, характеристики τ_{\square} и k_2 зависят от η , что противоречит физическому смыслу этих параметров. Кроме того, сопоставление (3.77) и (3.68) с учетом (3.78) показывает, что отношение $\tilde{D}^{IV}(0)/\tilde{D}^{III}$ должно быть больше единицы, ибо значение $\tilde{D}(0)$ определяется начальной концентрацией неравновесных моновакансий $N_{\square}(0)$, а \tilde{D} зависит от ее среднего значения N_{\square} , причем $N_{\square}(0) > N_{\square}$.

Таблица 4.5

Диффузионно-кинетические параметры начального этапа потенциостатического избирательного растворения Ag,Au-сплавов в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃, найденные в рамках модели IV твердофазного массопереноса при допущении: (а) – превалирует сток в бивакансии; (б) – к структурным дефектам

N_{Ag}^v	η , В	$\tilde{D}(0) \cdot 10^{18}$, см ² /с		$N_{\square}(0) \cdot 10^4$	
		а	б	а	б
0.95	0.1	3.79	2.76	1.38	1.00
0.90	0.1	2.07	1.70	0.80	0.66
0.80	0.1	0.66	0.50	0.29	0.22
	0.2	1.78	1.27	0.78	0.56
	0.3	6.46	3.78	2.83	1.66
0.70	0.1	0.28	0.18	0.14	0.09
	0.2	0.96	0.51	0.48	0.26
	0.3	2.70	1.68	1.35	0.84
0.65	0.1	0.19	0.19	0.10	0.10
	0.2	0.75	0.45	0.41	0.24
	0.3	1.61	1.22	0.87	0.66

Параметры мощности стока вакансий в сплавах системы Ag-Au

N_{Ag}^v	η, B	Сток в бивакансии		Сток к дефектам структуры	
		k_2, c^{-1}	R^2	τ_{\square}, c	R^2
0.95	0.1	30.8	0.9988	362	0.9984
0.90	0.1	78.7	0.9979	276	0.9979
0.80	0.1	183	0.9981	190	0.9975
	0.2	67.4	0.9955	240	0.9938
	0.3	28.5	0.9994	429	0.9994
0.70	0.1	423	0.9977	150	0.9959
	0.2	152	0.9970	181	0.9940
	0.3	80.9	0.9992	202	0.9953
0.65	0.1	426	0.9972	113	0.9966
	0.2	38.9	0.9907	388	0.9886
	0.3	10.3	0.9917	506	0.9888

Однако результаты расчетов показывают, что $\tilde{D}(0)$ превышает \tilde{D} только в предположении, что превалирует бивакансионный канал исчезновения вакансий. Вероятно, лучшего согласия теории с экспериментом можно достичь, если в рамках модели IV учесть возможность ассимиляции бивакансий на линейных и планарных стоках, а также предусмотреть формирование более сложных вакансионных комплексов. Данный уровень рассмотрения проблемы твердофазного диффузионного массопереноса при CP сплавов позволяет остановиться на предварительном заключении, согласно которому вакансии исчезают, главным образом, формируя бивакансии. Соответственно в дальнейшем будем использовать значения диффузионных параметров, представленные в столбцах "а" таблицы 4.5.

4.1.6. Концентрационная зависимость диффузионных параметров

Проведем анализ характера влияния состава сплава на характеристики твердофазного диффузионного слоя, найденные в рамках моделей 0-IV. При увеличении атомной доли Ag в сплаве растут как коэффициенты диффузии D_{Ag} , так и взаимной диффузии – \tilde{D} и $\tilde{D}(0)$ (рис. 4.11а).

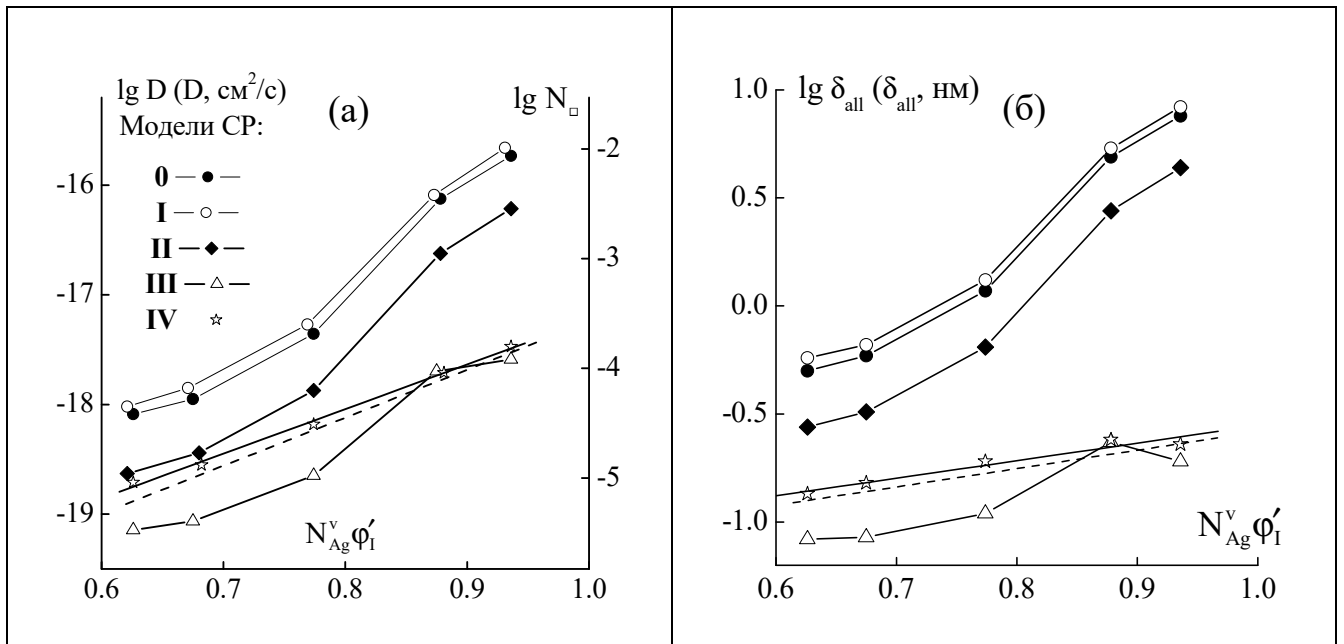


Рис. 4.11. (а) – Коэффициенты диффузии и взаимодиффузии ($D = D_{Ag}$, \tilde{D} или $\tilde{D}(0)$), концентрация вакансий N_{\square} и $N_{\square}(0)$, (б) – толщина диффузионной зоны в Ag,Au-сплавах, рассчитанные по разным моделям твердофазного массопереноса, в зависимости от содержания Ag в поверхностном слое сплава, а для модели IV – и в его объеме (пунктир)

При этом зависимость от поверхностной концентрации серебра $N_{Ag}^v \phi_1'$ спрямляется в логарифмических координатах лишь для коэффициентов $\tilde{D}(0)$, найденных по наиболее общей модели IV. Наблюдается и линейность $\lg \tilde{D}(0), N_{Ag}^v$ -зависимости, что полностью согласуется с предложенным в [458] эмпирическим соотношением $\tilde{D}(N_A^v) = \text{const}_1 e^{\text{const}_2 N_A^v}$. Методом наименьших квадратов получены значения $\text{const}_1 = 2.39 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\text{const}_2 = 9.37$, что позволяет рассчитать $\tilde{D}^{IV}(0)$ и $N_{\square}^{IV}(0)$ для Ag,Au-сплава произвольного состава при выполнении условия $0.65 \leq N_{Ag}^v \leq 0.95$.

Толщина диффузионной зоны δ_{all}^{IV} пропорциональна $[\tilde{D}^{IV}(0)]^{1/2}$, из чего однозначно вытекает линейная взаимосвязь между $\lg \delta_{all}^{IV}$ и $N_{Ag}^v \phi_1'$, которая и наблюдается на опыте (рис. 4.11б). Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(0) = N_{\square}(0) \cdot D_{\square}$, при этом роль состава сплава в значении коэффициента диффузии моновакансий D_{\square} выражена слабо (табл. 4.4). Вследствие этого зависимость $\lg N_{\square}(0)$ от $N_{Ag}^v \phi_1'$

тоже практически линейна (рис. 4.11а). Этот факт принципиально важен для теории СР твердых растворов замещения, поскольку экспериментально подтверждает, что концентрация генерируемых неравновесных моновакансий в диффузионном слое, прежде всего, определяется поверхностным содержанием электрохимически отрицательного компонента, в данном случае Ag. Отметим, что пересыщение поверхностного слоя Ag,Au-сплавов по моновакансиям характеризуется отношением $N_{\square}(0) / N_{\square}^{eq} \sim 10^{14}$, которое весьма значительно (табл. 4.4 и 4.5). Соответственно существенной является и движущая сила релаксационных изменений в неравновесной вакансионной подсистеме.

4.1.7. Механизм инжекции моновакансий

Увеличение перенапряжения приводит к росту значений D_{Ag} , \tilde{D} и $\tilde{D}(0)$, а также N_{\square} и δ_{all} , независимо от теоретической модели, на базе которой они найдены (табл. 4.2 и 4.5). В полулогарифмических координатах N_{\square}, η -характеристика линейризуется, аналогичный вид зависимости от перенапряжения выявлен и для коэффициентов диффузии и взаимодиффузии. При этом наклон таких зависимостей несистематично и слабо зависит от состава сплава (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Наклоны зависимостей $\lg D$ и $\lg N_{\square}$ от перенапряжения, найденные по разным моделям избирательного растворения Ag,Au-сплавов в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃

N_{Ag}^v	$[d \lg D / d \eta]^{-1}, B; [d \lg N_{\square} / d \eta]^{-1}, B$		
	Модели 0 – II ($D \equiv D_{Ag} = D_{\square} N_{\square}$)	Модель III ($D \equiv \tilde{D} = D_{\square} N_{\square}$)	Модель IV ($D \equiv \tilde{D}(0) = D_{\square} N_{\square}(0)$)
0.80	0.156±0.001	0.155±0.001	0.201±0.006
0.70	0.178±0.001	0.178±0.001	0.203±0.002
0.65	0.166±0.018	0.165±0.018	0.208±0.028

Обнаружено, что именно этот параметр особенно чувствителен к учету релаксационных процессов в вакансионной подсистеме, но не смещения поверхности раздела сплав/раствор. Так, значения $[d \lg D_{Ag} / d \eta]^{-1}$ близки между собой для

сплавов разного состава и незначительно отличны от $\left[d \lg \tilde{D} / d\eta \right]^{-1}$, однако существенно разнятся с величинами $\left[d \lg \tilde{D}(0) / d\eta \right]^{-1}$.

Как установлено выше, хроноамперограммы, регистрируемые при $\eta = \text{const}$ в растворах с разным содержанием катионов серебра, т.е. при различных потенциалах электрода, совпадают (рис. 4.6). Помимо того, оказалось, что при $E = \text{const}$, а значит при $(E - E_{q=0}) = \text{const}$, но при варьировании перенапряжения изменяется плотность тока избирательного растворения серебра из сплава, достигаемая к одному и тому же моменту времени. Следовательно, инжекция неравновесных моновакансий в Ag,Au-сплав осуществляется преимущественно не по электрохимическому, а по диффузионному каналу, когда их основной источник – ионизация Ag. С другой стороны, в таком случае $N_{\square}(0)$ должна быть пропорциональна плотности парциального тока СР серебра из сплава, причем значение i_{Ag} формально должно отвечать моменту $t \rightarrow 0$. Следовательно, наклоны $\lg N_{\square}(0), \eta$ - и $\lg i_{\text{Ag}}(0), \eta$ -зависимостей должны совпадать. Если растворение серебра из сплава на момент $t = 0$: а) протекает в квазиравновесном режиме; б) лимитируется стадией переноса заряда или же в) поверхностной диффузии адсорбированного атома, то значение кинетического параметра $\left[d \lg i_{\text{Ag}}(0) / d\eta \right]^{-1}$ равно а) $2.3RT/F$; б) $2.3RT/\beta F$ и в) $2 \cdot 2.3RT/\beta F$ [115], что при $T = 298 \text{ K}$ и $\beta = 0.5$ составляет соответственно 0.059; 0.118 и 0.236 В.

Согласно данным табл. 4.7, параметр $\left[d \lg N_{\square}(0) / d\eta \right]^{-1}$ принимает значение в интервале 0.201÷0.208 В, так что собственно процесс формирования избыточных моновакансий в начальный период СР Ag,Au-сплавов, вероятно, протекает в смешанно-кинетическом режиме, когда сопоставимы скорости стадий перемещения ад-атомов Ag по поверхности сплава и переноса заряда. Отметим, что согласно [105] контролирующей стадией анодного растворения Ag из собственной фазы и Ag,Au-сплавов к моменту $t = 10^{-5}$ с является именно латеральное перемещение адсорбированного атома Ag в пустотном 2D-зародыше.

4.2. Твердофазный массоперенос в Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах

4.2.1. Общая характеристика анодного поведения

В подкисленной нитратной среде растворение цинка из Zn,Ag-сплавов, богатых серебром, протекает при $E \leq 0.35 \div 0.40$ В [482]. При превышении этого потенциала уже оба компонента сплава переходят в раствор. Действительно, парциальные анодные поляризационные кривые Zn,Ag-сплавов, представленные в координатах $E - \lg i_{Ag}$ (рис. 4.12а), характеризуются наличием линейных участков с наклоном $dE/d \lg i_{Ag} = 0.058 \pm 0.003$ В, но только при потенциалах более 0.5 В.

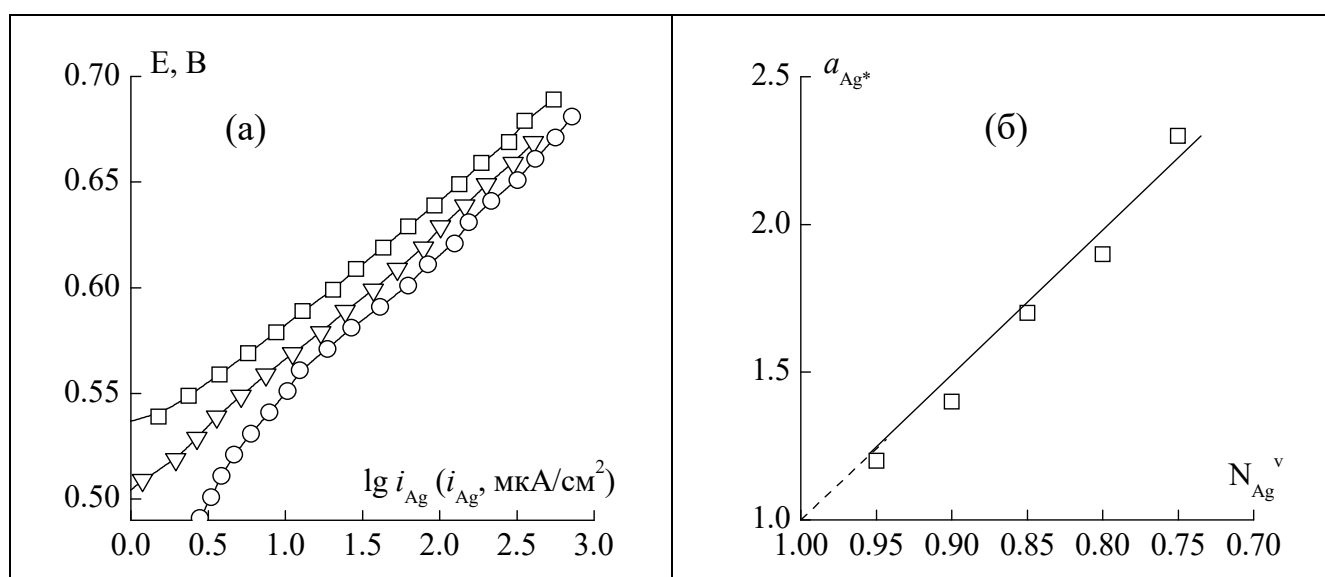


Рис. 4.12. (а) – Поляризационные кривые анодного растворения Ag из собственной фазы (\square) и из сплавов Zn85Ag (∇) и Zn75Ag (\circ) в 0.1 М KNO_3 + 0.001 М HNO_3 при $v = 0.5$ мВ/с; (б) – термодинамическая активность серебра в неравновесном поверхностном слое Zn,Ag-сплава в зависимости от его состава

Гидродинамический режим не влияет на положение этих участков. Будем полагать, что в данном диапазоне потенциалов растворение Ag из Zn,Ag-сплавов, как и чистого серебра, лимитируется стадией диффузионного отвода ионов Ag^+ от электродной поверхности в раствор. Реализации такого диффузионно-кинетического режима в значительной степени благоприятствует высокий ток обмена стадии разряда/ионизации $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$ [476].

При увеличении N_{Zn}^v линейный участок на парциальной кривой анодного растворения Ag смещается в область все менее положительных значений потенциалов. В соответствии с (1.21) и (1.25) данный сдвиг обусловлен различием тер-

модинамической активности Ag на поверхности растворяющегося сплава ($a_{Ag^*} > 1$) и в фазе чистого металла ($a_{Ag} = 1$). Показательно, что с ростом атомной доли цинка в сплаве термодинамическая активность серебра на его поверхности линейно увеличивается (рис. 4.12б). Следовательно, возрастает степень дефектности поверхностного слоя, т.е. по сути, структурно разупорядоченного чистого серебра с высокой долей вакантных узлов решетки. Важно отметить, что величина a_{Ag^*} отражает достигаемую при СР цинка неравновесность вакансионной подсистемы и у каждого из изученных Zn,Ag-сплавов сохраняется постоянной в течение достаточно длительного времени. Действительно, вольтамперограммы, регистрируемые последовательно через 60 и 240 мин, без промежуточной зачистки и извлечения электрода из раствора, совпадают не только между собой, но и с изначально полученной поляризационной кривой. Следовательно, можно полагать, что релаксация дефектности поверхностного слоя Zn,Ag-сплавов после СР цинка весьма заторможена.

Медно-золотые твердые растворы, в отличие от Zn,Ag-сплавов, включают компонент (Au), электрохимически стабильный в исследуемых средах в широком диапазоне потенциалов, поэтому анодное поведение Cu,Au-систем в целом аналогично серебряно-золотым сплавам. Так, основная закономерность, ранее установленная при изучении твердых Ag,Au-растворов, богатых серебром, сохраняется – при увеличении атомной доли золота наблюдается ярко выраженное торможение процесса анодного растворения Cu (рис. 4.13). Форма анодной потенциодинамической i,E -кривой Cu,Au-сплава в водной хлоридной среде достаточно характерна: участок слабого влияния E на плотность тока сменяется резким подъемом i при достижении определенного потенциала. При его превышении, как показано в [127] анализом изменения степени шероховатости, сплавы с атомной долей меди более 70 ат. % Cu подвергаются развитию поверхности. Иными словами, для Cu,Au-сплавов с $N_{Cu}^v \leq 0.7$ критический потенциал возникновения морфологической неустойчивости в водных растворах не достигается. Причиной тому является [111] недостаточно высокая для протекания фазовой перегруппировки $Au^* \rightarrow Au^0$

степень моновакансионной дефектности. Вероятно, в случае таких сплавов наблюдаемый резкий рост тока при увеличении потенциала обусловлен процессом выделения O_2 [127].

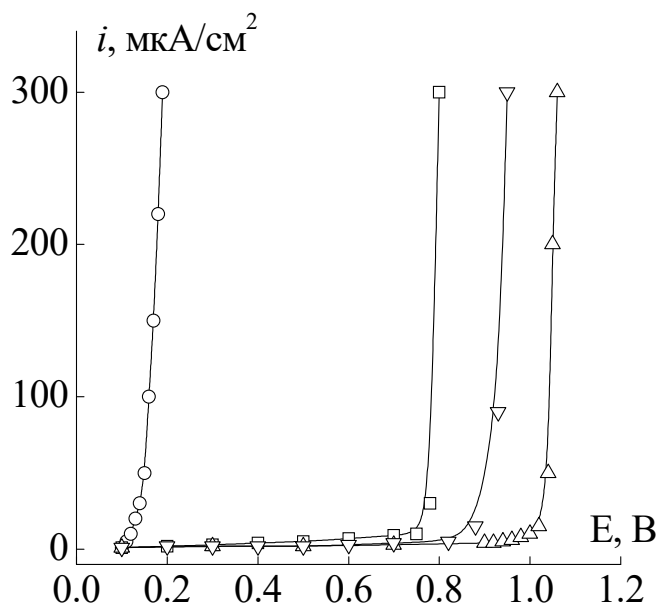


Рис. 4.13. Поляризационные кривые Cu (○) и Cu,Au-сплавов с атомной долей золота 30 (□), 40 (▽) и 50 (△) ат. %, снятые в 0.1 М КСl + 0.01 М НСl при $v = 0.5$ мВ/с

Из-за постепенного снижения поверхностной концентрации электрохимически отрицательного компонента В в гальваностатических условиях поляризации, когда анодный ток поддерживается постоянным, потенциал Cu,Au-сплава относительно медленно облагораживается во времени [482]. При достижении переходного момента τ_A , регистрируемого экспериментально, потенциал резко смещается в область положительных значений. Наличие переходной зоны на η, t -кривых¹ сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au (рис. 4.14), однозначно свидетельствует в пользу диффузионной природы затруднений процесса СР.

¹ Перенапряжение η определяли по разности между рабочим и бестоковым потенциалами, хотя $E(0)$ в условиях эксперимента вряд ли совпадал с равновесным значением для потенциалопределяющих реакций $CuCl_j^{(j-1)-} + e^- \rightleftharpoons Cu + jCl^-$ и $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, протекающих с участием электрохимически отрицательных компонентов Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов. Данное отличие не является принципиальным, поскольку при получении E, t -кривых бестоковый потенциал практически не изменялся.

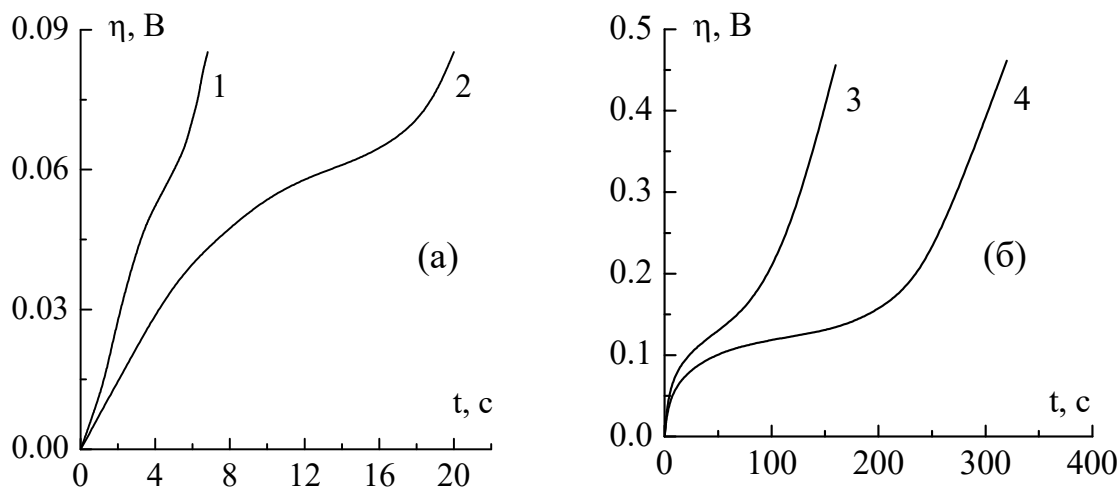


Рис. 4.14. Транзиенты перенапряжения Zn,Ag-сплавов (а) с $N_{Zn}^v = 0.10$ (1) и 0.20 (2), полученные при $i_{Zn} = 9.4$ мкА/см² в 1 М NaCl + 0.01 М HCl и Cu,Au-сплавов (б) с $N_{Cu}^v = 0.60$ (3) и 0.70 (4), полученные при $i_{Cu} = 13$ (3) и 7.3 мкА/см² (4) в 0.1 М KCl + 0.01 М HCl

При достижении переходного времени атомная доля цинка и меди на поверхности сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au соответственно снижается практически до нуля. Форма транзиента потенциала, полученного повторно спустя ~15 мин после первого цикла гальваностатической поляризации, но без промежуточной зачистки и извлечения электрода из раствора, также свидетельствует об этом. Действительно, характерная область, отвечающая достижению переходного времени, на хронопотенциограмме теперь не выявляется. Потенциал сразу же облагораживается, и начинается растворение серебра из Zn,Ag-систем либо выделение кислорода на Cu,Au-сплавах.

Достоверные экспериментальные данные о параметрах твердофазной равновесной адсорбции в системах Cu-Au и Zn-Ag, контактирующих с водными растворами поверхностно-инактивных электролитов, отсутствуют, поэтому эффект предполяризационного сегрегационного изменения поверхностной концентрации компонентов (модель I) не принимали во внимание, считая $\phi_I'' = \Phi(N_A^v; K_{ads}) = 1$.

4.2.2. Эффект шероховатости поверхности электрода

Переходное время монотонно снижается при увеличении силы тока как для Cu,Au-, так и Zn,Ag-сплавов, что соответствует соотношению (3.90) простейшей

модели 0 гальваностатического СР. По нему рассчитали коэффициенты диффузии электрохимически отрицательного компонента D_{Zn}^0 и D_{Cu}^0 (табл. 4.8 и 4.9).

Таблица 4.8

Параметры твердофазного диффузионного слоя и коэффициент эффективности стока вакансий (κ) в Zn,Ag-сплавах в 1 М NaCl + 0.01 М HCl, найденные в рамках различных моделей избирательного растворения

Твердый раствор	$i_{Zn}^1, \frac{мкА}{см^2}$	$D_{Zn}^0 \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{Zn}^{II} \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$\tilde{D}^{III} \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$\tilde{D}^{IV} \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$N_{\square}^{IV}(0) \cdot 10^5$	κ
Zn75Ag	10.1	4.78	1.06	0.94	0.94	1.47	0.47
	20.3	7.08	1.58	1.39	1.39	2.18	0.51
	33.0	18.8	4.18	3.69	3.69	5.77	0.59
Zn80Ag	9.9	6.92	1.68	1.52	1.52	2.98	0.50
	20.0	12.1	2.93	2.66	2.66	5.21	0.55
	33.3	26.9	6.54	5.94	5.94	11.6	0.60
Zn85Ag	10.2	9.68	2.92	2.71	2.71	7.06	0.47
	19.2	17.9	5.42	5.03	5.03	13.1	0.52
	34.1	29.8	8.99	8.35	8.35	21.7	0.55
Zn90Ag	9.4	7.50	2.66	2.54	2.54	9.90	0.45
	19.2	21.6	7.65	7.32	7.32	28.5	0.54
	35.3	28.4	10.0	9.61	9.61	37.4	0.56
Zn95Ag	9.5	8.16	3.23	3.16	3.16	24.3	0.39
	17.4	17.0	6.73	6.58	6.58	50.6	0.46
	34.3	52.1	20.6	20.1	20.1	155	0.54

Таблица 4.9

Параметры твердофазного диффузионного слоя, формирующегося в Cu,Au-сплавах при СР в 0.1 М KCl + 0.01 М HCl, найденные по разным моделям

Сплав	$i_{Cu}, \frac{мкА}{см^2}$	$D_{Cu}^0 \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{Cu}^{II} \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$\tilde{D}^{III} \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$\tilde{D}^{IV}(0) \cdot 10^{16}, \text{см}^2/\text{с}$	$N_{\square}^{IV}(0) \cdot 10^2$
Cu50Au	2.89	2.01	0.67	0.50	0.50	1.28
	7.23	7.51	2.51	1.86	1.86	4.81
	14.5	25.6	8.55	6.33	6.33	16.4
Cu40Au	2.59	2.02	0.54	0.36	0.36	0.80
	6.48	6.13	1.65	1.11	1.11	2.42
	13.0	16.5	4.43	2.98	2.98	6.51
Cu30Au	2.92	2.45	0.84	0.50	0.50	0.94
	7.31	5.46	1.87	1.11	1.11	2.10
	14.6	10.4	3.57	2.12	2.12	4.02

При анализе эффекта шероховатости при гальваностатическом СР Cu,Au-сплавов использовали геометрические характеристики электродной поверхности (рис. 4.15) сплава Cu₃₀Au ($\lambda_{\min} = 0.092 \pm 0.008$ мкм; $\lambda_{\max} = 2.2 \pm 0.2$ мкм; $R_f = 2.33$), считая, что они (как и в случае Ag,Au-электродов) слабо зависят от состава [465]. Параметры λ_{\min} и λ_{\max} , найденные статистической обработкой данных АСМ, оказались весьма близки по величине Ag,Au-сплавам.

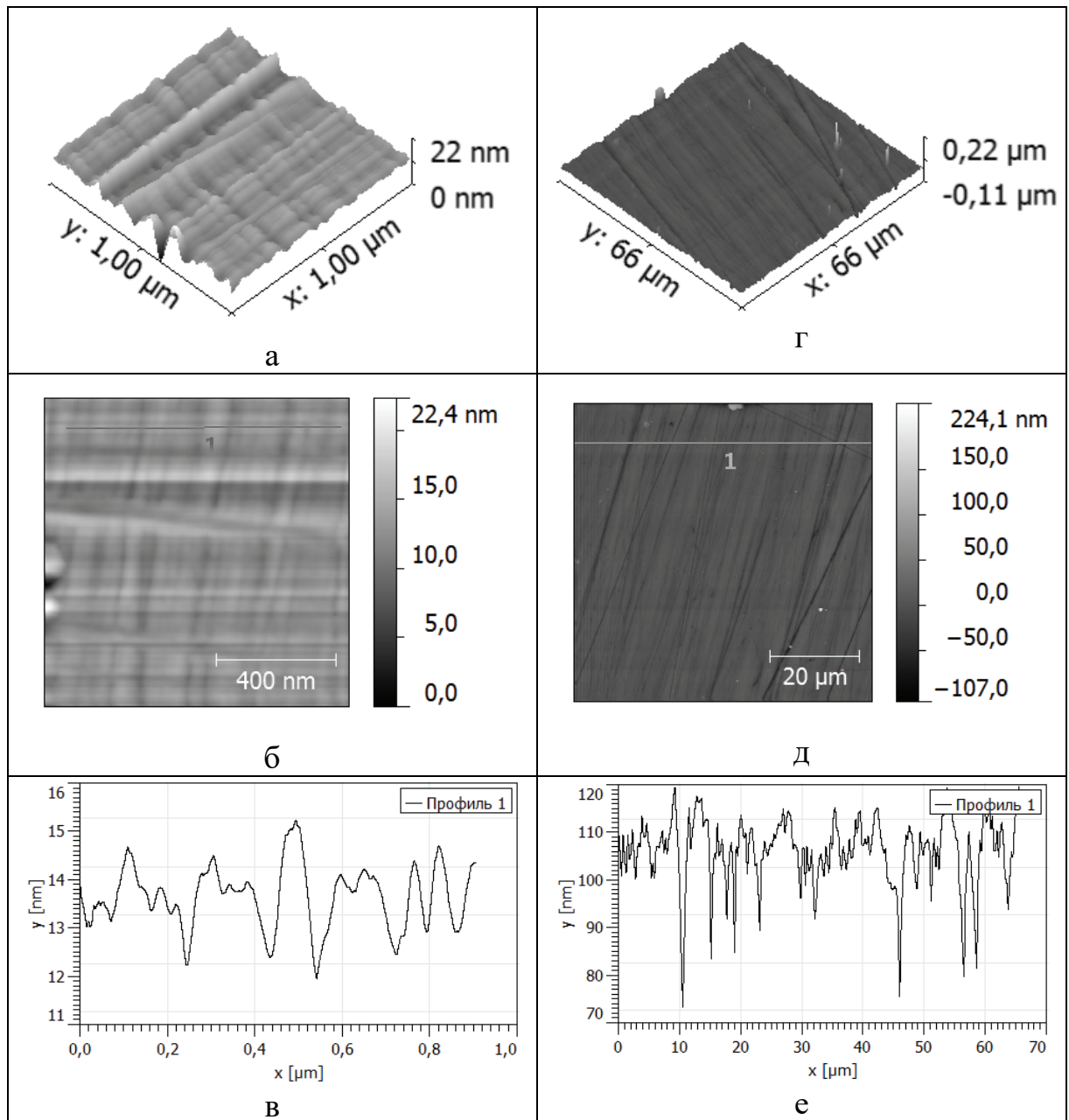


Рис. 4.15. АСМ-фотографии (а,б,г,д) и профили (в,е) поверхности сплава Cu₃₀Au, полученные сканированием площадок размером 1x1 мкм² (а-в) и 67x67 мкм² (г-е)

Учитывая, что Zn,Ag-электроды, как и изученные выше серебряно-золотые твердые растворы, построены на основе Ag, роль шероховатости в твердофазной диффузионной кинетике сплавов системы Zn-Ag оценивали с привлечением значений λ_{\min} и λ_{\max} , найденных ранее для Ag,Au-сплавов. Используя, наряду с λ_{\min} и λ_{\max} , значения D_A^0 , полученные по τ_A , а также привлекая независимые данные по f_r , в рамках модели II скорректировали значения коэффициентов диффузии на фактор шероховатости. Значения параметров t_1 и t_2 , найденные по формулам (3.54) и (3.55), существенно выше экспериментально найденных переходных времен как для Cu,Au-, так и Zn,Ag-сплавов (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Временные границы зоны нелинейного изменения функции шероховатости $\phi_{II}''(t)$

Сплав	i_A , мкА/см ²	τ_A , с	Пара- метр	Модель			
				0	II	III	IV
Zn95Ag	17.4	1.6	t_1 , с	272	687	703	703
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	3.76	9.50	9.72	9.72
Zn80Ag	20.0	8.5	t_1 , с	199	821	905	905
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	4.29	17.7	19.5	19.5
	33.3	6.9	t_1 , с	89.5	368	405	405
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	1.93	7.94	8.74	8.74
Cu50Au	2.9	196	t_1 , с	1710	5130	6880	6880
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	15.6	46.8	62.7	6.27
	14.5	100	t_1 , с	134	402	543	543
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	1.22	3.66	4.95	4.95
Cu40Au	2.6	306	t_1 , с	1260	4700	7040	7040
			$t_2 \cdot 10^{-7}$, с	14.1	52.9	79.3	79.3

Вследствие этого коэффициенты диффузии D_A^{II} рассчитали по выражению (3.107) с поправкой на f_r , которая с учетом приближения $\phi_1' = 1$ сводится к делению D_A^0 на f_r^2 (табл. 4.8 и 4.9). Можно заметить, что, как и в случае потенциостатического СР Ag,Au-систем, даже на тщательно полированных Cu,Au- и Zn,Ag-сплавах реальная морфология поверхности должна быть учтена, иначе существенно снижается точность оценки диффузионной подвижности атомов.

4.2.3. Эффект смещения поверхности раздела сплав/раствор

Для оценки, насколько критичным является учет смещения межфазной поверхности при поиске диффузионных параметров по результатам анодной хронопотенциометрии, рассчитали коэффициенты взаимной диффузии по соотношениям модели **III**. Параметр \tilde{D}^{III} , полученный с привлечением (3.120), оказался меньше D_{A}^{II} , причем как для Cu,Au-, так и Zn,Ag-сплавов (табл. 4.8 и 4.9). В то же время если для Zn,Ag-сплавов различие между указанными величинами составляет не более 12%, то для сплавов системы Cu-Au с гораздо меньшей концентрацией электроположительного компонента оно достигает уже 40%. Отношение $D_{\text{A}}^{\text{II}}/\tilde{D}^{\text{III}}$ увеличивается и по мере роста N_{A}^{V} внутри каждой группы сплавов. Такой результат служит дополнительным подтверждением, что роль смещения межфазной границы в значении коэффициента диффузии, как уже отмечалось в [119,120], тем выше, чем больше атомная доля электрохимически отрицательного компонента в сплаве.

Анализ значений параметров t_1 и t_2 , уточненных согласно требованиям модели **III** с использованием \tilde{D}^{III} , а не D_{A}^0 (табл. 4.10), снова приводит к заключению о необходимости учета не геометрической, а истинной площади электродной поверхности при вычислении коэффициента взаимной диффузии.

4.2.4. Эффект релаксации вакансионной дефектности

Коэффициенты диффузии D_{Zn} и D_{Cu} , найденные в рамках моделей **0** и **II**, как и коэффициенты взаимодиффузии \tilde{D} , рассчитанные по модели **III**, сильно увеличиваются с ростом i_{A} (рис. 4.16). Критерий диффузионной кинетики (параметр Санда) $i_{\text{A}}\tau_{\text{A}}^{1/2}$ также не остается постоянным (рис. 4.17), как того следовало бы ожидать в отсутствие каких-либо замедленных недиффузионных стадий процесса CP, а также при $D_{\text{A}} = \text{const}$ или $\tilde{D} = \text{const}$. Экспериментально найденные значения $i_{\text{A}}\tau_{\text{A}}^{1/2}$ весьма резко и в целом нелинейно растут при увеличении плотности анодного тока (рис. 4.17), причем независимо от состава и природы сплавной системы. Казалось бы, непостоянство D_{A} и параметра Санда может быть вызвано

погрешностью при определении i_A из-за некорректного учета токов побочных электрохимических реакций. Однако данный фактор, в первую очередь, должен быть значимым для Zn,Ag-сплавов, но никак не для электродной системы с твердыми Cu,Au-растворами, в которой какие-либо побочные токи почти отсутствуют. Эксперимент же свидетельствует, что уровень вариации параметра $i_A \tau_A^{1/2}$ является примерно одинаковым для сплавов обеих металлических систем.

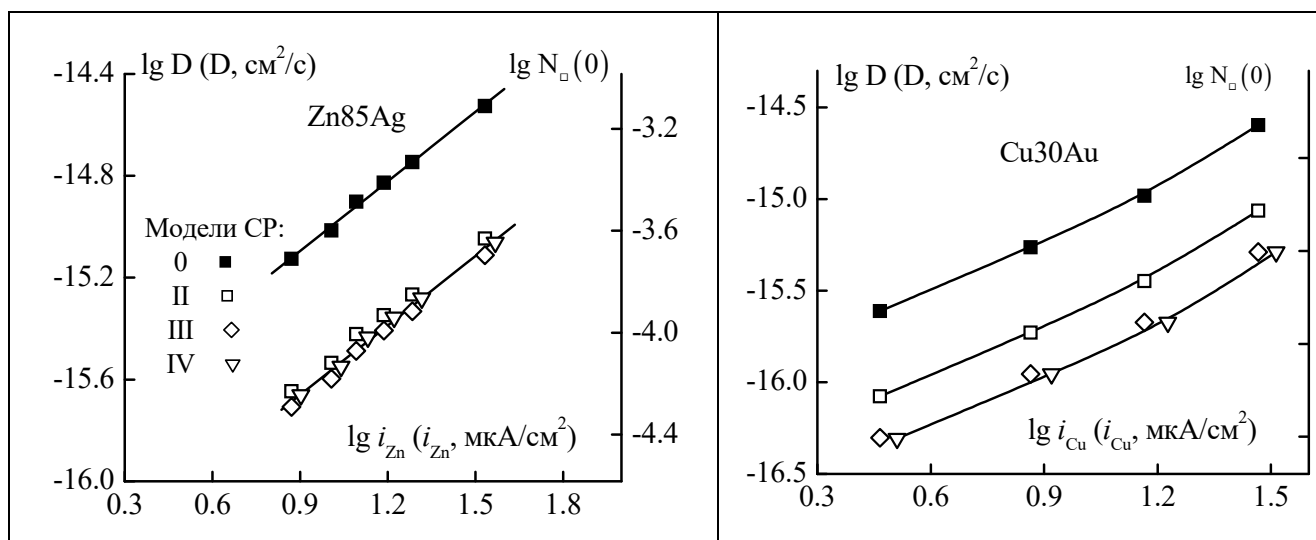


Рис. 4.16. Коэффициенты диффузии и взаимодиффузии ($D = D_{Zn}$, D_{Cu} , \tilde{D} или $\tilde{D}(0)$), а также концентрация неравновесных вакансий $N_v(0)$ в зависимости от плотности парциального тока растворения электрохимически отрицательного компонента

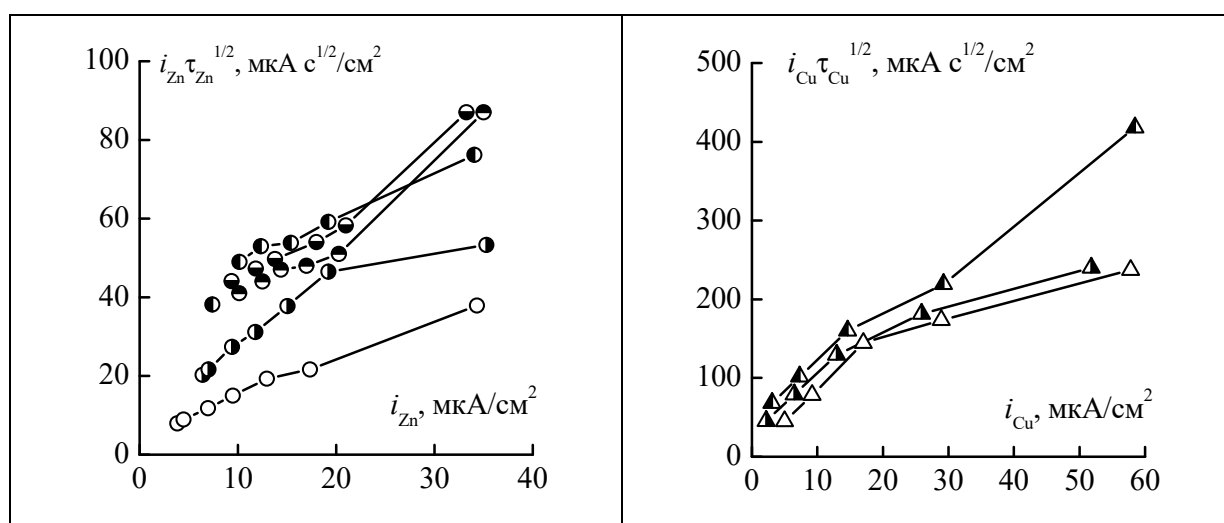


Рис. 4.17. Роль плотности тока в значении параметра Санда для Zn,Ag-сплавов с $N_{Zn}^v = 0.05$ (○); 0.10 (◐); 0.15 (◑); 0.20 (◒); 0.25 (◔) и Cu,Au-сплавов с $N_{Cu}^v = 0.50$ (△); 0.60 (▲); 0.70 (▲)

Гораздо более вероятно, что влияние тока гальваностатической поляризации на параметр Санда и коэффициенты диффузии связано с моновакансионным атомарным механизмом массопереноса в твердых растворах замещения. Далее обсудим такое влияние, используя модель IV процесса СР, принимающую во внимание как взаимную диффузию компонентов сплава, так и релаксационные изменения в неравновесной вакансионной подсистеме.

В соответствии с исходными предпосылками данной модели, концентрация неравновесных вакансий $N_{\square}(0)$, генерируемых на начальном этапе СР компонента А, зависит от i_A . Очевидно, что коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(0) = N_{\square}(0) \cdot D_{\square}(A-B)$, рассчитываемый по соотношению (3.141), также должен быть пропорциональным плотности анодного тока, что и наблюдается (табл. 4.8 и 4.9), откуда следует рост параметра Санда $i_A \tau_A^{1/2} = z_A F \gamma_A [\tilde{D}(0)]^{1/2} / V_m^{\text{all}}$. Однако прямой пропорциональности между $\tilde{D}^{\text{IV}}(0)$ и i_A не наблюдается (рис. 4.16). Вследствие этого роль парциального тока ионизации А в значении параметра Санда реализуется в общем случае достаточно сложным образом. Видимо, в модели IV излишне упрощена картина стока вакансий. Как уже упоминалось применительно к СР Ag,Au-сплавов, не принимается во внимание возможность формирования более сложных, нежели бивакансии, комплексов точечных дефектов, а также игнорируется ассимиляция этих комплексов на границах зерен.

Вычисление характеристичных параметров t_1 и t_2 с привлечением f_T , λ_{\min} , λ_{\max} , а также с использованием значений \tilde{D}^{III} , а затем $\tilde{D}^{\text{IV}}(0)$ (табл. 4.10) подтверждает надежность используемого подхода к учету эффекта шероховатости электрода, основанного на формуле (3.141). Характеристика $\tilde{D}^{\text{IV}}(0)$ совпадает с \tilde{D}^{III} , хотя эти параметры имеют разный физический смысл (табл. 4.8 и 4.9). Это вызвано тем, что расчет коэффициентов взаимной диффузии ведется по выражениям (3.128) и (3.141), имеющим идентичную форму. Аппроксимационное сопоставление опытных кривых релаксации перенапряжения с теоретическими соот-

ношениями (3.131), (3.132) или (3.138), (3.139), к сожалению, также не позволило определить специфичность $\tilde{D}^{IV}(0)$ по отношению к \tilde{D}^{III} .

Начальная концентрация вакансий $N_{\square}^{IV}(0)$ получена по (4.5) с использованием значений $D_{\square}(\text{Zn} - \text{Ag})$ и $D_{\square}(\text{Cu} - \text{Au})$ (табл. 4.11), найденных по линейному приближению (4.6). Учитывали, что $D_{\text{Zn}}^*(\text{Zn}) = 1.15 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Cu}}^*(\text{Cu}) = 2.59 \cdot 10^{-36} \text{ см}^2/\text{с}$ [480], а также привлекали $\Delta_f G_{\square}^{\circ}(\text{Zn}) = 41.9 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{\square}^{\circ}(\text{Cu}) = 122.4 \text{ кДж/моль}$ [481].

Таблица 4.11

Равновесная концентрация и коэффициент диффузии моновакансий в Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах

N_A^v	Zn–Ag		Cu–Au	
	N_{\square}^{eq}	$D_{\square}, \text{ см}^2/\text{с}$	N_{\square}^{eq}	$D_{\square}, \text{ см}^2/\text{с}$
0.05	$8.41 \cdot 10^{-7}$	$1.30 \cdot 10^{-12}$	$3.46 \cdot 10^{-18}$	$6.86 \cdot 10^{-16}$
0.10	$4.03 \cdot 10^{-7}$	$2.57 \cdot 10^{-12}$	$4.57 \cdot 10^{-18}$	$1.04 \cdot 10^{-15}$
0.15	$2.55 \cdot 10^{-7}$	$3.84 \cdot 10^{-12}$	$5.11 \cdot 10^{-18}$	$1.39 \cdot 10^{-15}$
0.20	$1.80 \cdot 10^{-7}$	$5.11 \cdot 10^{-12}$	$5.43 \cdot 10^{-18}$	$1.74 \cdot 10^{-15}$
0.25	$1.35 \cdot 10^{-7}$	$6.38 \cdot 10^{-12}$	$5.65 \cdot 10^{-18}$	$2.10 \cdot 10^{-15}$
0.50	$4.52 \cdot 10^{-8}$	$1.30 \cdot 10^{-12}$	$6.14 \cdot 10^{-18}$	$3.86 \cdot 10^{-15}$
0.60	$3.01 \cdot 10^{-8}$	$1.27 \cdot 10^{-11}$	$6.22 \cdot 10^{-18}$	$4.57 \cdot 10^{-15}$
0.65	$2.43 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-11}$	$6.26 \cdot 10^{-18}$	$4.92 \cdot 10^{-15}$
0.70	$1.94 \cdot 10^{-8}$	$1.65 \cdot 10^{-11}$	$6.29 \cdot 10^{-18}$	$5.28 \cdot 10^{-15}$
0.80	$1.13 \cdot 10^{-8}$	$1.78 \cdot 10^{-11}$	$6.34 \cdot 10^{-18}$	$5.98 \cdot 10^{-15}$
0.90	$5.02 \cdot 10^{-9}$	$2.04 \cdot 10^{-11}$	$6.38 \cdot 10^{-18}$	$6.69 \cdot 10^{-15}$
0.95	$2.38 \cdot 10^{-9}$	$2.29 \cdot 10^{-11}$	$6.40 \cdot 10^{-18}$	$7.04 \cdot 10^{-15}$

Атомная доля сверхравновесных моновакансий $N_{\square}^{IV}(0)$ существенно растет при увеличении как i_A (табл. 4.8, 4.9 и рис. 4.16), так и содержания серебра или золота в сплавах. В последнем случае необходимо сравнивать значения $N_{\square}^{IV}(0)$, отвечающие сопоставимым токам избирательного растворения. В случае Cu,Au-сплавов концентрация неравновесных моновакансий в $10^{15} \div 10^{16}$ раз превышает равновесное значение, в то время как в Zn,Ag-сплавах пересыщение диффузионной зоны по моновакансиям не настолько значительно (табл. 4.8, 4.9 и 4.11).

Обнаружено, что в случае Zn,Ag-сплавов, богатых серебром, наиболее существенную поправку в расчетное значение \tilde{D} , $\tilde{D}(0)$ и $N_{\square}(0)$ вносит эффект ше-

роховатости, причем независимо от объемной концентрации Zn в сплаве (табл. 4.8 и 4.9). Роль смещения межфазной границы и особенно релаксации дефектности поверхностного слоя для таких сплавов с $N_{Ag}^v \geq 0.85$ невелика; соответствующие $\lg D$, $\lg i_{Zn}$ -кривые полностью совпадают (рис. 4.16). Совершенно иная ситуация наблюдается для Cu,Au-сплавов с гораздо более низкой концентрацией электроположительного компонента, т.е. золота: прослеживается существенное влияние не только эффекта смещения поверхности раздела, но и фактора шероховатости на расчетные характеристики диффузионного слоя. В то же время влияние неравновесности поверхностного слоя Cu,Au-сплавов, как и прежде, практически отсутствует.

Толщина диффузионной зоны δ_{all} , рассчитанная по разным моделям, также оказалась чувствительной к перечисленным выше эффектам избирательного растворения (рис. 4.18 и 4.19): при переходе от **0** к **IV** модели δ_{all} снижается в 3-5 раз. При увеличении объемного содержания Zn и Cu в сплавах (но при $i_A = const$) параметр δ_{all} в рамках одной и той же модели сколь-либо существенно не изменяется (рис. 4.18а и 4.19а). Это ожидаемо, ибо неизменность тока селективного растворения означает и поддержание относительно постоянной доли неравновесных моновакансий, а через них как коэффициента взаимной диффузии, так и толщины диффузионного слоя. В пределах одной металлической системы величина δ_{all} , рассчитанная на момент τ_A , напротив, увеличивается с ростом плотности тока (рис. 4.18б и 4.19б), хотя и довольно-таки сложным образом. Принципиально важным является тот факт, что в сравнении с минимальным расстоянием между неровностями λ_{min} , определяющим нижнюю временную границу чувствительности потока твердофазной диффузии к шероховатости поверхности электрода, найденные значения δ_{all} относительно невелики. Этим снова подтверждается вывод о необходимости учета не геометрической, а именно истинной площади электродной поверхности при вычислении всех диффузионных параметров растворяющегося сплава, причем вне зависимости от учета иных факторов. Кроме того, как и в случае Ag,Au-сплавов, параметр δ_{all} является сугубо эффективной величи-

ной, которая явно не учитывает наличие ускоренных путей массопереноса по межзеренным границам и дислокациям.

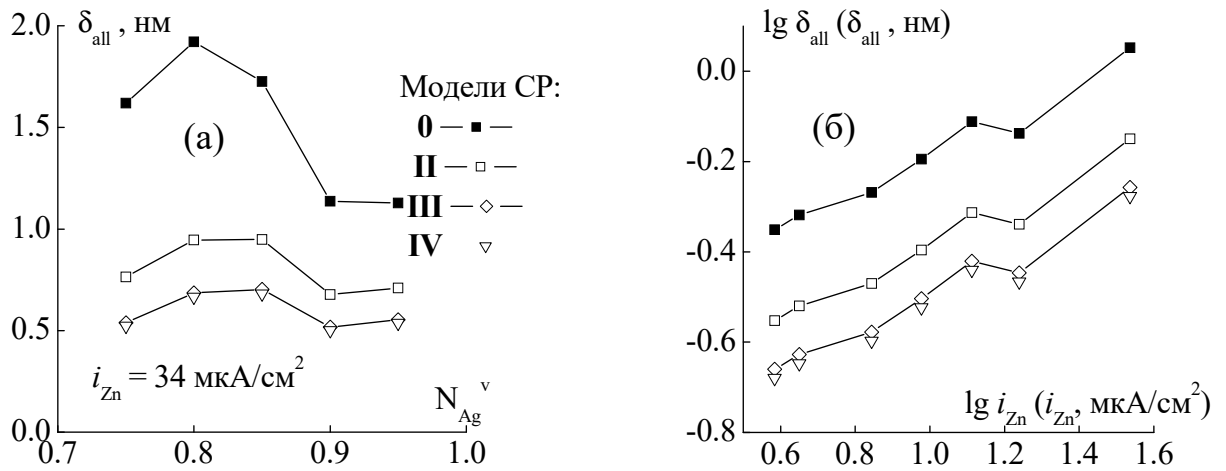


Рис. 4.18. Толщина диффузионного слоя, сформированного к моменту времени $t = \tau_{Zn}$, в зависимости от состава Zn,Ag-сплава (а) и от плотности тока для твердого раствора Zn85Ag (б)

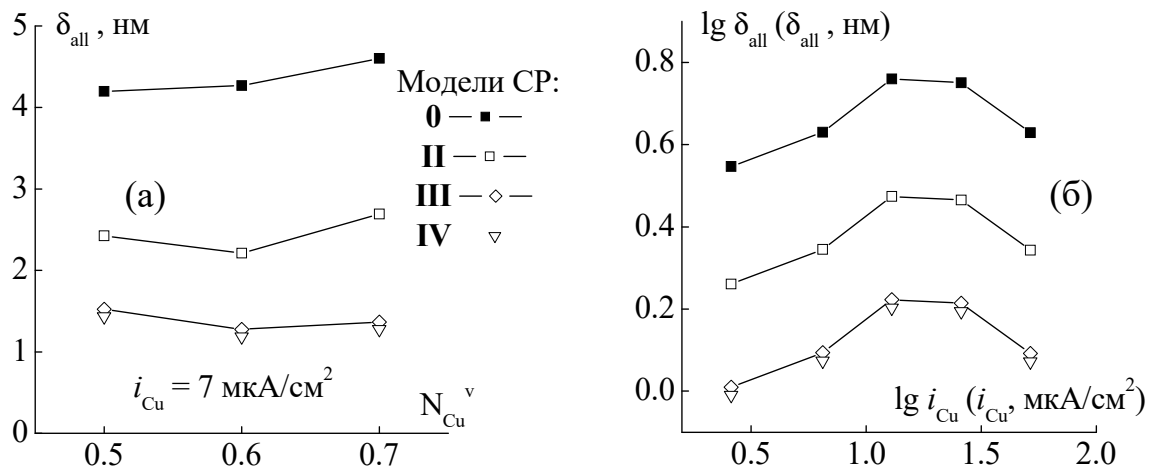


Рис. 4.19. Толщина диффузионного слоя, сформированного к моменту времени $t = \tau_{Cu}$, в зависимости от состава Cu,Au-сплава (а) и от плотности тока для сплава Cu30Au (б)

4.2.5. Обратимость стадии ионизации электроотрицательного компонента

Для ответа на вопрос, является обратимой или необратимой стадия ионизации цинка и меди из Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов, транзиенты перенапряжения перестраивали в критериальных координатах, соответствующих теоретическим хронопотенциограммам моделей 0-IV. При этом принимали во внимание, что в выражениях (3.112), (3.113), (3.131) и (3.132) отношение $\Phi_{II}''(t)/\Phi_{II}''(\tau_A) = 1$, ибо во

всех случаях надежно соблюдается условие $\tau_A < t_1$. Следовательно, фактор шероховатости поверхности электрода, фигурирующий в выражении для функции шероховатости, не может оказывать влияние на форму хронопотенциограмм, как и на вывод об обратимости стадии ионизации при селективном растворении сплава. Такой вывод принципиален в практике гальваностатической хронопотенциометрии твердых растворов, поскольку позволяет изучать кинетические закономерности начального периода избирательного растворения, не принимая во внимание осложнения, связанные с реальной морфологией поверхности электрода.

Транзиенты перенапряжения Cu,Au-сплавов оказались нелинейными в координатах, критериальных для необратимого протекания стадии ионизации Cu в хлоридной среде (рис. 4.20а), причем вне зависимости от учета таких факторов СР, как релаксация дефектности в поверхностном слое и смещение межфазной поверхности.

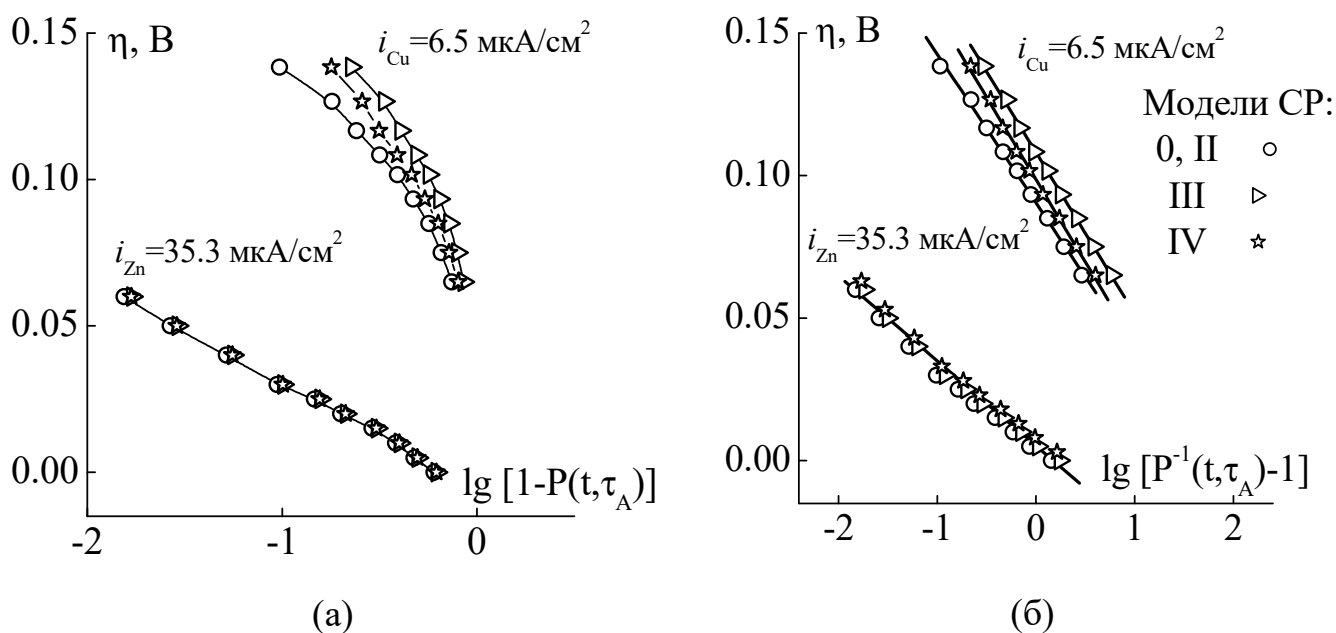


Рис. 4.20. Транзиенты перенапряжения сплавов в координатах, критериальных для необратимой (а) и обратимой (б) стадии ионизации Cu из сплава Cu40Au и Zn из сплава Zn90Ag. Функция $P(t, \tau_A)$ равна $t^{1/2}/\tau_A^{1/2}$ (модели 0 и II); $t^{1/2}(1 - N_A^v)/\tau_A^{1/2}N_A^v [2\gamma_A/\pi^{1/2} + \gamma_A^2 t^{1/2}/\tau_A^{1/2} + 4\gamma_A^3 t/3\pi^{1/2}\tau_A]$ (модель III); $\theta^{1/2}(t)(1 - N_A^v)/\theta^{1/2}(\tau_A)N_A^v [2\gamma_A/\pi^{1/2} + \gamma_A^2 \theta^{1/2}(t)/\theta^{1/2}(\tau_A) + 4\gamma_A^3 \theta(t)/3\pi^{1/2}\theta(\tau_A)]$ (модель IV)

Такая же картина характерна и для Zn,Ag-сплавов, хотя степень нелинейности соответствующих кривых заметно меньше (рис. 4.20а). При попытке в этом случае оценить наклон зависимости получаем величину, которая существенно отличается от теоретически ожидаемого значения 0.059 В, отвечающего $z_{Zn} = 2$ и $\beta = 0.5$. Напротив, транзиенты перенапряжения Zn,Ag-сплавов вполне удовлетворительно линеаризуются в координатах, критериальных для обратимой стадии ионизации цинка (с коэффициентом корреляции более 0.99), причем вне зависимости от состава сплава (рис. 4.20б).

Наблюдаемая линеаризация η, t -кривых и наклон спрямленных кривых релаксации перенапряжения (табл. 4.12), соответствующий предлогарифмическому множителю в соотношении (3.84), свидетельствуют о квазиравновесности стадий ионизации в хлоридной среде:

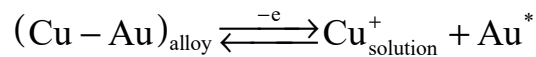
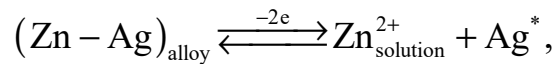


Таблица 4.12

Наклоны транзиентов перенапряжения $(d\eta/d \lg[P^{-1}(t, \tau_A) - 1], \text{В})$ сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au, представленных в координатах, критериальных для квазиравновесной ионизации Zn и Cu в рамках разных моделей СР сплавов

Сплав	$i_A, \text{мкА/см}^2$	Модели 0, II	Модель III	Модель IV
Cu50Au	7.20	0.051	0.055	0.056
Cu40Au	6.50	0.052	0.057	0.058
	13.0	0.049	0.054	0.055
Zn95Ag	17.4	0.031	0.031	0.031
	34.3	0.028	0.028	0.028
Zn90Ag	19.2	0.029	0.031	0.031
	35.3	0.030	0.031	0.031
Zn80Ag	20.0	0.028	0.032	0.032
	33.3	0.030	0.033	0.033

Подчеркнем, что это заключение инвариантно к выбранной модели твердофазного массопереноса, что физически вполне объяснимо: кинетика электрохимической стадии и не должна зависеть от морфологии поверхности, смещения

межфазной границы, а также гораздо более медленных, диффузионно-контролируемых релаксационных процессов.

4.2.6. Эффективность вакансионных стоков

Установление природы и оценка мощности доминирующего канала стока моновакансий осуществлены при помощи нелинейного аппроксимационного сопоставления опытных хронопотенциограмм с соотношением (3.138). Вполне ожидаемым результатом является то, что значения времени жизни избыточных вакансий τ_{\square} и константы образования бивакансий k_2 не изменяются сколь-либо систематично с составом сплава и почти не зависят от плотности тока поляризации. В связи с этим в табл. 4.13 приведены средние значения параметров стока.

Таблица 4.13

Характеристики моновакансионных стоков в сплавах

Сплавная система	Zn-Ag				Cu-Au	
	N_A^v	0.05	0.10	0.15	0.25	0.50
$\tau_{\square} \cdot 10^{-5}, \text{с}$	1.05	0.93	0.95	0.95	3.80	1.02
$k_2, \text{с}^{-1}$	$1.72 \cdot 10^{-5}$	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^3$	$5.8 \cdot 10^3$

При выявлении природы доминирующего стока принимали во внимание, что для квазихимической реакции второго порядка формирования бивакансий константа скорости k_2 и время полупревращения $t_{1/2}$, необходимое для уменьшения исходной концентрации вакансий вдвое, связаны соотношением: $t_{1/2} = [k_2 N_{\square}(0)]^{-1}$. Численная оценка времени полупревращения с привлечением данных табл. 4.8, 4.9 и 4.13 показала, что в Zn,Ag-сплавах параметр $t_{1/2} \sim 10^8$ с, а в Cu,Au-сплавах $t_{1/2} \sim 10^2$ с. При этом ни одно из этих значений не сопоставимо с временем жизни моновакансий $\tau_{\square} \sim 10^5$ с. Поскольку для Cu,Au-сплавов соблюдается условие $\tau_{\square} \gg t_{1/2}$, то можно считать, что сток моновакансий с исчезновением на структурных дефектах гораздо менее эффективен, чем формирование бивакансий. Ситуация противоположна для Zn,Ag-сплавов, ибо $\tau_{\square} \ll t_{1/2}$ и менее вероятным является уже образование бивакансионных комплексов. К тому же следует отметить, что, судя по величине k_2 , в сплавах Au с серебром и медью основные стоки вакансий являются намного более эффективными, чем в Zn,Ag-сплавах.

Так, в случае Au-содержащих сплавов с серебром и медью при одновременной работе обоих каналов стока вакансионная система должна полностью релаксировать к N_{\square}^{eq} за $10^2 \div 10^4$ с, тогда как в Zn,Ag-системах – только за $\sim 10^7$ с (рис. 4.21). Последнее полностью соответствует выводу о неизменности повышенной термодинамической активности серебра a_{Ag^*} в неравновесном поверхностном слое Zn,Ag-сплавов, сделанном на основании поляризационных измерений (рис. 4.12).

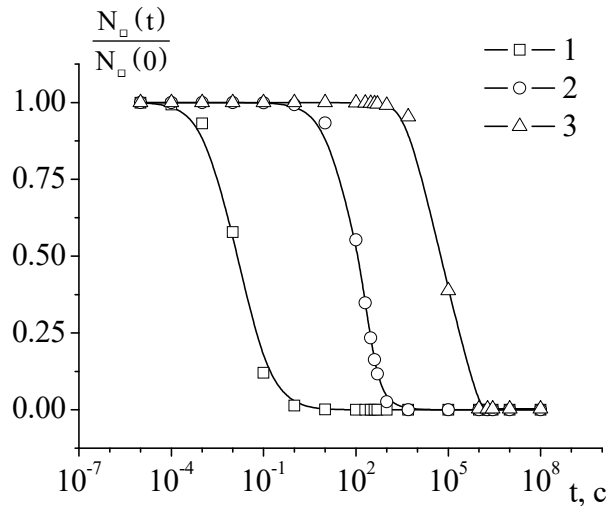


Рис. 4.21. Релаксация дефектности поверхностного слоя при селективном растворении сплавов Cu50Au (1), Ag5Au (2) и Zn95Ag (3)

Действительно, вычисление коэффициента эффективности работы вакансионных стоков по выражению (1.25) с использованием значений N_{\square}^{eq} (табл. 4.11) и $N_{\square}(0)$ (табл. 4.8 и 4.9) для сплавов системы Zn-Ag приводит к значениям $0.39 \leq \kappa \leq 0.60$.

4.3. Выводы к главе 4

1. Избирательное растворение серебра из Ag,Au-сплавов, осуществляемое в потенциостатическом режиме поляризации при временах $t > 1$ с в водном нитратном растворе с катионами серебра в достаточном количестве, а также растворение меди из Cu,Au-сплавов и цинка из Zn,Ag-сплавов, реализуемое гальваностатически в водной хлоридной среде, протекает в режиме контроля стадией твердофазного диффузионного массопереноса. При этом формирование избыточных моновакансий в начальный период CP Ag,Au-сплавов протекает в смешанно-

кинетическом режиме при сопоставимых скоростях стадий поверхностной диффузии адсорбированных атомов серебра и его ионизации. Ионизация цинка и меди из Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов является квазиравновесной независимо от плотности тока и состава сплава. Данное заключение инвариантно к выбору физико-химической модели твердофазного массопереноса. Реализация твердофазного диффузионного режима при потенциодинамическом СР Ag,Au-сплавов независимо от их состава сплава и электролита маловероятна, ибо возможна лишь при очень низкой скорости сканирования потенциала.

2. Учет эффекта поверхностной сегрегации в Ag,Au-сплавах с $N_{Ag}^v \geq 0.65$ до начала их избирательного растворения в нитратной среде приводит к незначительному увеличению расчетных значений коэффициентов диффузии и взаимной диффузии. Роль эффекта возрастает при увеличении объемной доли золота (электроположительного компонента) в сплаве. В то же время эффект смещения поверхности раздела сплав/раствор при СР этих сплавов весьма значим при уточнении диффузионных параметров, в отличие от сплавов системы Zn-Ag с $N_{Zn}^v \leq 0.25$, в которых электроположительным компонентом является уже Ag.

3. Достаточно низкие значения D и \tilde{D} , характерные для СР сплавов изучаемых систем при 293 К, обеспечивают столь малое смещение фронта диффузии в глубь твердой фазы за время регистрации хроноамперо- и хронопотенциограмм, что он фактически повторяет профиль поверхности электрода. Как следствие, средний поток диффузии селективно растворяющегося металла и его средняя поверхностная концентрация (а значит сила тока I при потенциостатическом СР Ag,Au-сплавов и переходное время τ при гальваностатическом СР Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов соответственно) прямо пропорциональны фактору шероховатости. Это в значительной степени упрощает алгоритм учета эффекта шероховатости при поиске диффузионных параметров и сводит ее к использованию в вычислениях не геометрической, а истинной площади электродной поверхности.

4. Для диффузионно-лимитируемых процессов в жидкой фазе характерны относительно высокие значения коэффициента диффузии, поэтому I и τ практиче-

ски нечувствительны к шероховатости поверхности, ибо к моменту регистрации "медленных" транзиентов тока и перенапряжения смещение диффузионного фронта намного превышает размеры неровностей. В "быстрой" жидкостной хроноамперо- и хронопотенциометрии эффект шероховатости, вероятно, более значим, однако там его учет осложняется зарядом двойного электрического слоя, что в работе не учитывалось.

5. Релаксационные изменения в неравновесной вакансионной подсистеме Ag,Au-сплавов протекают медленно, поэтому являются основной причиной искривления коттрелевых кривых спада тока. Как следствие, возникает необходимость использования нелинейной аппроксимационной обработки хроноамперограмм для вычисления диффузионных параметров. Моновакансионные стоки в диффузионной зоне Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах также малоэффективны. Различна природа доминирующего стока моновакансий в исследуемых сплавах: для Au-содержащих твердых растворов более вероятно образование бивакансий, тогда как в системе Zn-Ag на основе серебра моновакансии преимущественно ассимилируются структурными дефектами.

6. Концентрация неравновесных моновакансий, а через нее и коэффициент взаимной диффузии в селективно растворяющихся Ag,Au-сплавах экспоненциально зависят как от анодного перенапряжения, так и от атомной доли Ag в сплавах. Пересыщение неравновесного поверхностного слоя по моновакансиям весьма велико и достигает 14 порядков величины по отношению к равновесному значению $N_{\square}^{eq} \sim 10^{-18}$. Основной источник сверхравновесных вакансий – процесс ионизации Ag из сплава, но не изменение его поверхностного натяжения при смещении потенциала электрода относительно $E_{q=0}$. Концентрация моновакансий, формируемых гальваностатически в поверхностном слое Cu,Au- и Zn,Ag-сплавов, также существенно выше равновесной и зависит, прежде всего, от парциального тока растворения цинка и меди. Это является основной причиной зависимости диффузионной подвижности и толщины диффузионного слоя от плотности поляризующего тока и приводит к нарушению критерия Санда даже в ходе сугубо диффузионно-контролируемого процесса CP сплава.

ГЛАВА 5

КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГОМОГЕННОГО СПЛАВА

В данной главе описываются условия инициации развития поверхности бинарных гомогенных металлических сплавов при селективном растворении. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие эффект морфологической дестабилизации поверхности сплавов серебра с золотом и палладием при критических условиях анодной поляризации. Разрабатывается феноменологическая теория критического потенциала развития поверхности, учитывающая различные механизмы СР. На базе этой теории устанавливаются кинетические закономерности селективного растворения Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов в окрестности критического потенциала.

5.1. Морфологические изменения поверхности гомогенных сплавов при селективном растворении

Эффект развития поверхности при СР гомогенных сплавов экспериментально подтверждали на примере твердых растворов систем Ag-Pd [483,484] и Ag-Au [485]. Использовали комплексный подход к решению данной задачи. Он основан на применении ряда микроскопических и электрохимических методов для анализа морфологического состояния поверхности растворяющегося сплава в различных условиях анодной поляризации.

Методом атомно-силовой микроскопии получили не только микрофотографии электродной поверхности, но и набор данных о ее рельефе, включая среднюю шероховатость, фрактальную размерность, среднюю длину волны и т.д. Сканирующая электронная микроскопия позволила визуализировать поверхностный профиль. Объединение СЭМ в одном приборе с энергодисперсионным анализатором способствовало непосредственному получению информации о химическом составе наблюдаемой поверхности электрода.

Экспрессностью обладают электрохимические методы, в том числе хроноамперометрия, кулонометрия и импедансометрия, позволяющие количественно, в

том числе *in situ*, охарактеризовать изменения в истинной площади поверхности сплава в зависимости от условий селективного растворения.

Морфология и состав поверхностного слоя гомогенных Ag,Pd-сплавов, подвергающихся селективному растворению в водной среде, определяются, прежде всего, исходной концентрацией твердого раствора, величиной анодного потенциала, а также анионным составом и кислотностью раствора электролита.

Анализ показывает, что потенциал резкого перегиба анодной вольтамперограммы Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде отвечает началу морфологического развития поверхности только при $N_{Pd}^V < 30$ ат. %. Действительно, методом атомной силовой микроскопии поверхности сплава Ag₃₀Pd, подвергнутого избирательному растворению, существенные морфологические изменения не выявлены (рис. 5.1).

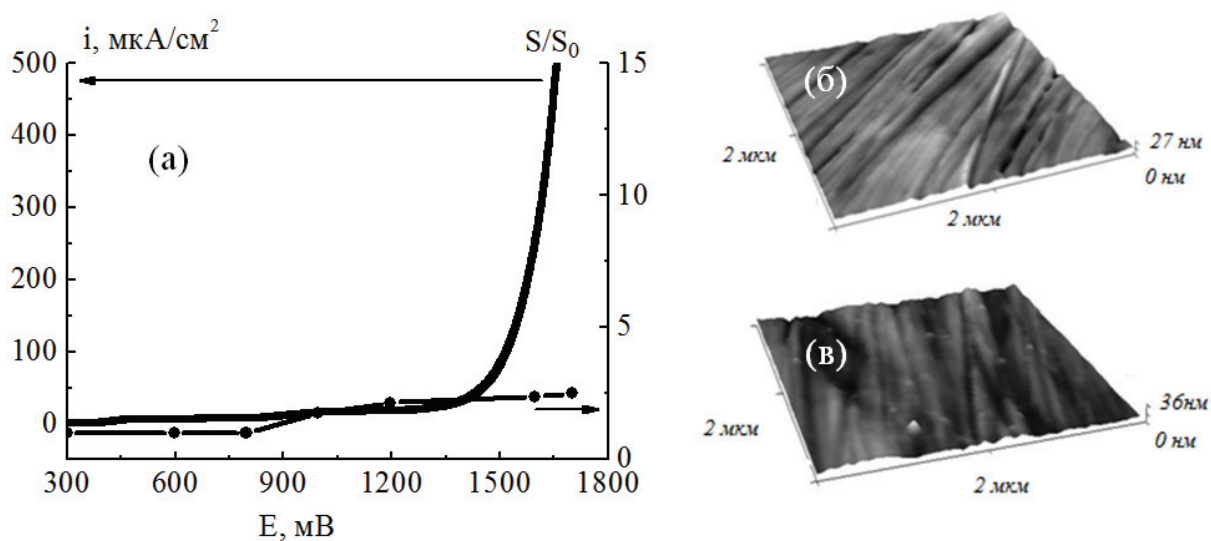


Рис. 5.1. (а) - Вольтамперограмма сплава Ag₃₀Pd в 0.1 М КNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ и степень развития его электродной поверхности в зависимости от потенциала; АСМ-фотографии поверхности сплава Ag₃₀Pd в исходном состоянии (б) и после селективного растворения в нитратном растворе при $E = 1620$ мВ и $Q_{Ag} = 230$ мКл/см² (в)

Остается практически неизменной и степень морфологического развития поверхностного слоя S/S_0 , полученная по отношению предельных токов диффузионно-контролируемого катодного восстановления катионов серебра на анодно-модифицированной и исходной поверхности. Небольшое увеличение S/S_0 в об-

ласти потенциалов $E \geq 800$ мВ можно объяснить окислением палладиевой компоненты с образованием поверхностных оксидов [127]. Вероятно, "критическому" потенциалу на вольтамперограмме твердого раствора Ag₃₀Pd, как и в случае чистого Pd, отвечает начало процесса анодного выделения O₂, при этом поверхность электрода остается морфологически устойчивой.

Ситуация существенно меняется в случае сплавов с большей атомной долей серебра. К примеру, кривая степени развития поверхностного слоя Ag₄Pd-сплава симбатна с i_{Ag}, E -зависимостью (рис. 5.2) и претерпевает резкий подъем при E_{cr} .

Сопоставлением анодных хронокулонограмм и вольтамперограмм этого сплава, полученных при его селективном растворении в нитратных растворах с различной концентрацией ионов Ag⁺, удалось показать, что критическому потенциалу соответствует вполне определенный электрический заряд q_{Ag}^{cr} (рис. 5.3), пропущенный через электрод. Оказалось, что найденное критическое значение заряда, как и полагали в [111,282], инвариантно к ионному составу раствора электролита, в том числе, к варьированию содержания катионов серебра. Данные факты подтверждают, что величина q_{Ag}^{cr} отвечает некоторому критическому уровню моновакансионной дефектности неравновесного поверхностного слоя и является термодинамическим критерием развития поверхности электрода.

Анализ АСМ- и СЭМ-изображений электродной поверхности (рис. 5.2) приводит к выводу, что селективное растворение сплава Ag₄Pd вызывает существенные изменения морфологии электрода, если одновременно соблюдаются условия $E > E_{cr}$ и $Q_{Ag} > q_{Ag}^{cr}$. Действительно, на поверхности сплава выявляются трещины и выступы как нано-, так и микрометрового масштаба, отсутствующие до начала СР. Кроме того, энергодисперсионным микроанализом состава морфологически развитого поверхностного слоя выявлен эффект его заметного обогащения палладием от 4 ат. % (исходный сплав) до 13-14 ат. %. Можно, следовательно, утверждать, что процесс растворения Ag,Pd-сплава, богатого серебром, в данных условиях эксперимента является истинно селективным.

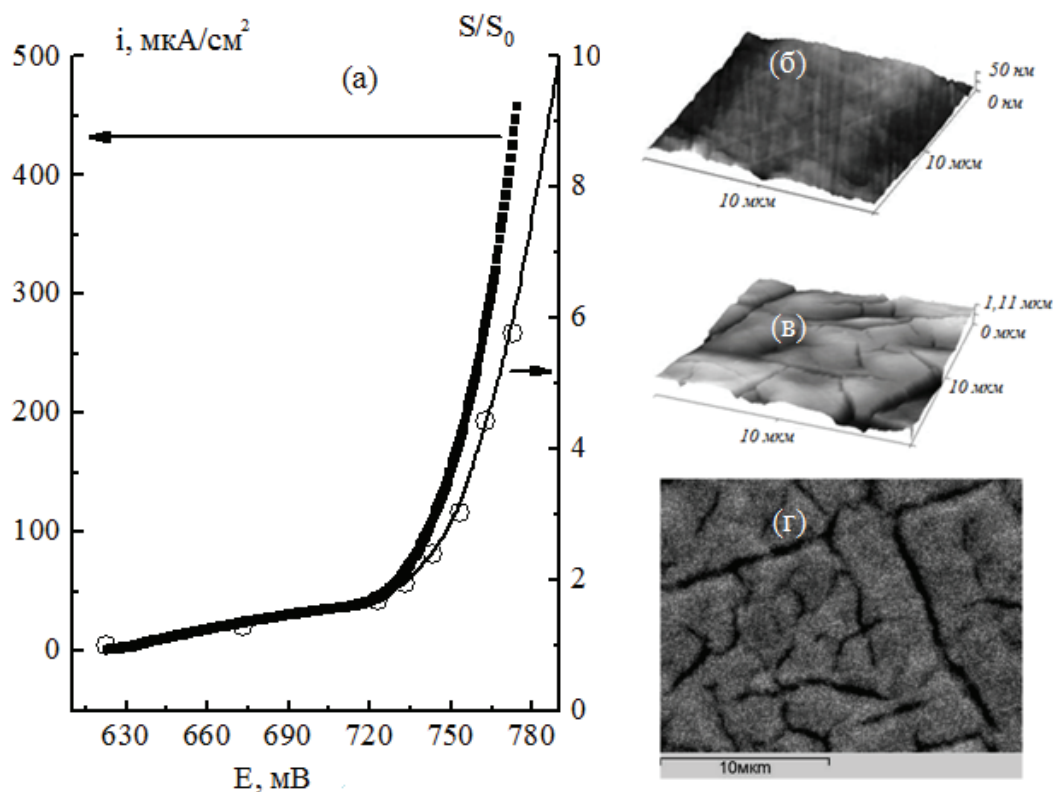


Рис. 5.2. (а) – Вольтамперограмма сплава Ag4Pd в 0.1 М KNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ и степень развития его электродной поверхности в зависимости от потенциала; (б) – АСМ-фотография поверхности сплава Ag4Pd в исходном состоянии; (в) – АСМ- и (г) – СЭМ-фотография поверхности сплава Ag4Pd после избирательного растворения нитратном растворе при условиях $E = 800$ мВ и $Q_{Ag} = 125$ мКл/см²

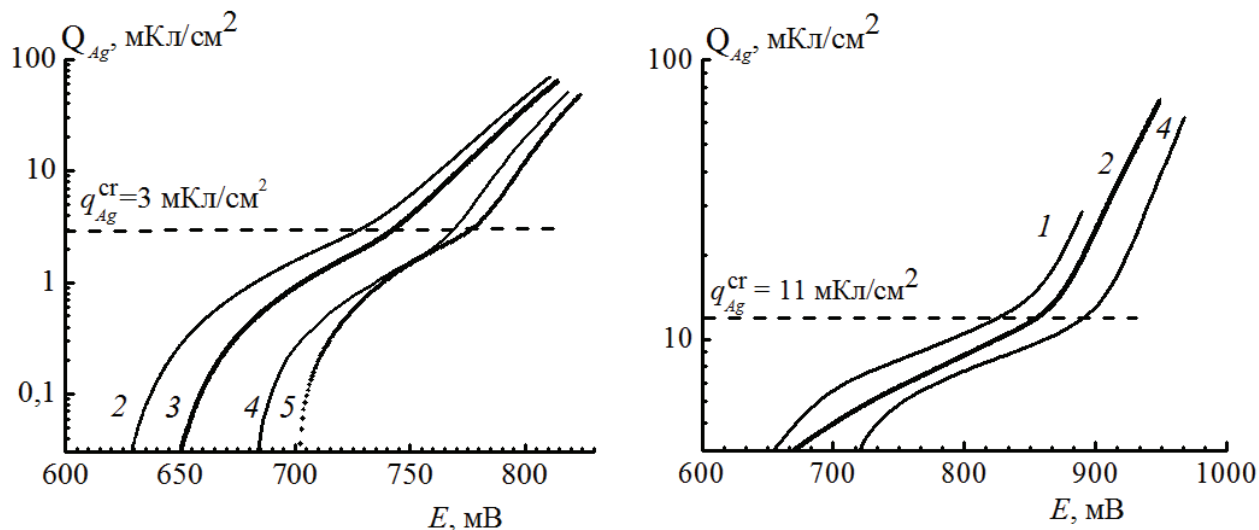


Рис. 5.3. Хронокулонограммы СР сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) в 0.1 М KNO₃ + 0.001 М HNO₃ + x М AgNO₃ при $x = 10^{-4}$ (1); $5 \cdot 10^{-4}$ (2); 10^{-3} (3); $5 \cdot 10^{-3}$ (4); 10^{-2} (5)

Увеличение количества электричества, пропущенного через электрод, приводит к еще более глубоким морфологическим изменениям, обусловленным травлением серебра из поверхностного слоя Ag,Pd-сплава (рис. 5.4).

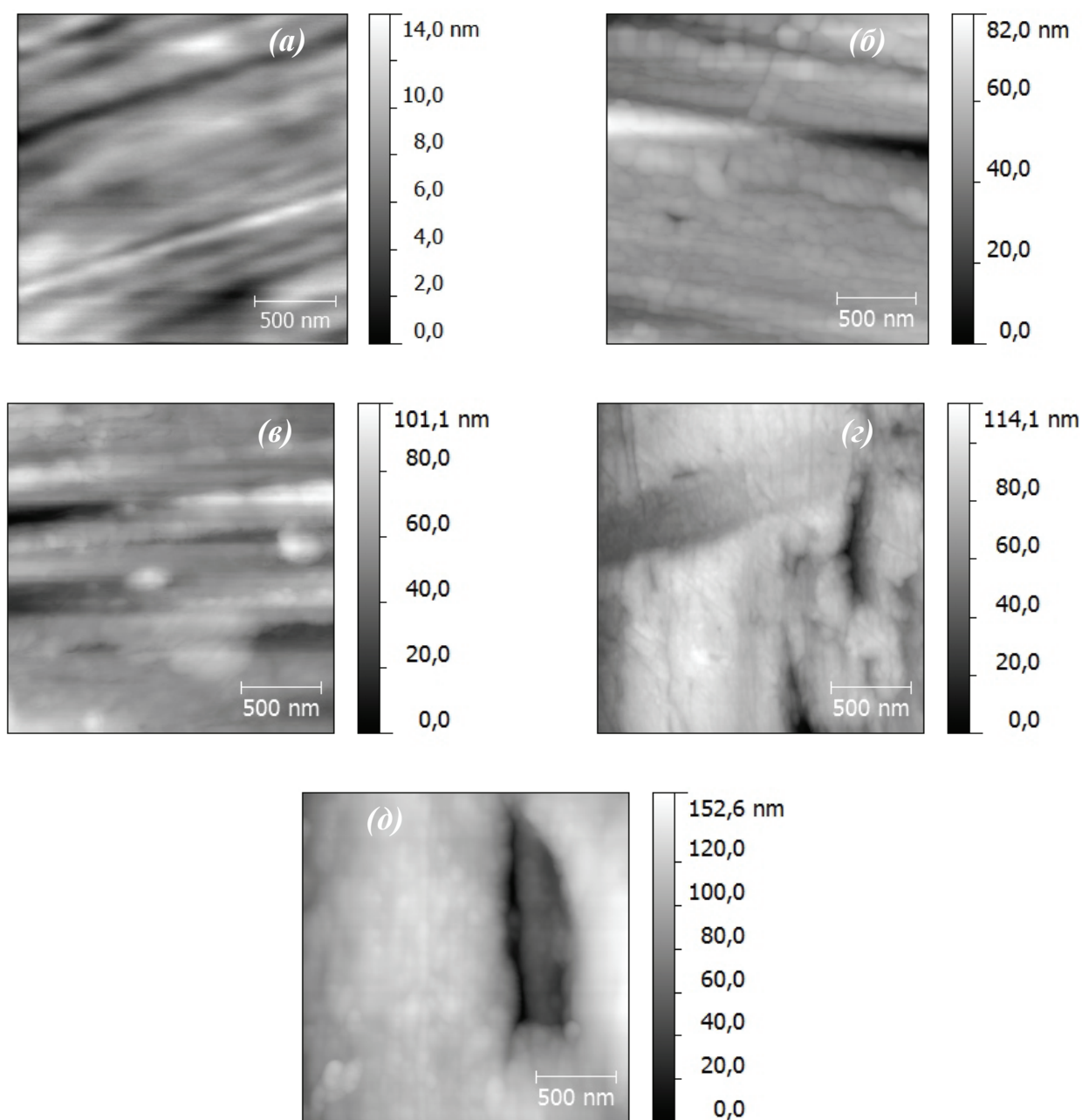


Рис. 5.4. АСМ-фотографии поверхности сплава Ag₄Pd до селективного растворения (а) и после анодной потенциостатической модификации в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при E = 888 мВ и разных анодных зарядах Q_{Ag} = 28 мКл/см² (б); 56 мКл/см² (в); 85 мКл/см² (г); 113 мКл/см² (д)

Похожую картину можно наблюдать и при растворении сплава Ag₈Pd в той же нитратной среде (рис. 5.3, 5.5 и 5.6), однако началу морфологических изменений на поверхности данного твердого раствора, которые, как и прежде, локализуются преимущественно по межзеренным границам, отвечают более положительные анодные потенциалы и пропускание сравнительно большего количества электричества (рис. 5.5).

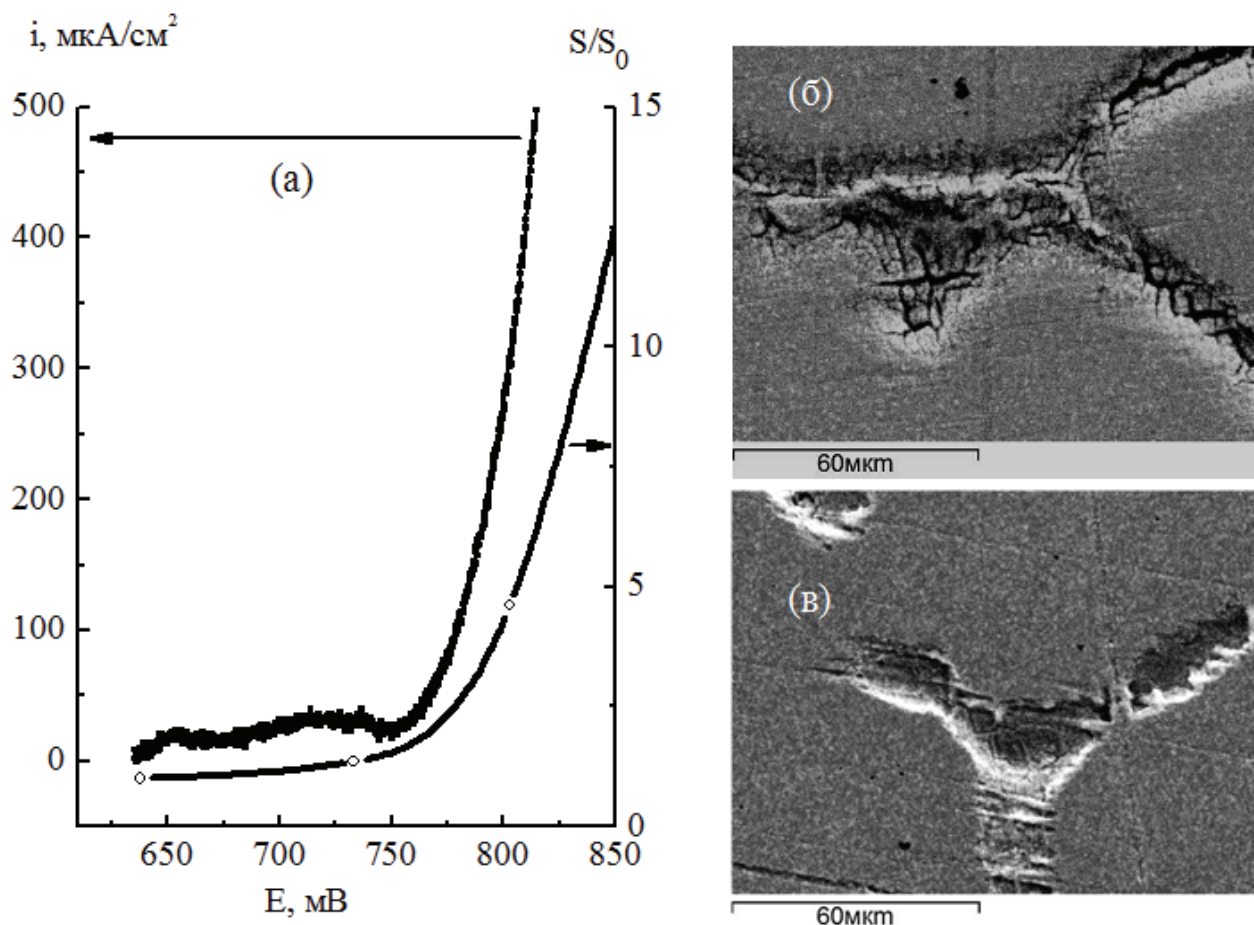


Рис. 5.5. (а) – Вольтамперограмма сплава Ag8Pd в $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3$ и степень развития его электродной поверхности в зависимости от потенциала; (б) – СЭМ-фотография поверхности сплава Ag8Pd после растворения в нитратном растворе при условиях $E = 860 \text{ мВ}$ и $Q_{\text{Ag}} = 150 \text{ мКл}/\text{см}^2$; (в) – СЭМ-фотография поверхности сплава Ag8Pd после растворения в нитратном растворе при условиях $E = 823 \text{ мВ}$ и $Q_{\text{Ag}} = 150 \text{ мКл}/\text{см}^2$

Отметим, что размеры неровностей, формирующихся на поверхности обоих исследуемых сплавов Ag4Pd и Ag8Pd, сопоставимы между собой, если анодная модификация проведена в аналогичных условиях поляризации. Это подтверждает анализ величин среднеквадратичной шероховатости поверхности R_q (рис. 5.7). С ростом пропущенного через электрод заряда Q_q нелинейно увеличивается, причем для систем, подвергнутых анодной модификации в условиях $Q_{\text{Ag}} \approx \text{const}$, среднеквадратичная шероховатость принимает близкие значения. По-видимому, электрический заряд является основным фактором, определяющим масштабы морфологической трансформации поверхностного слоя.

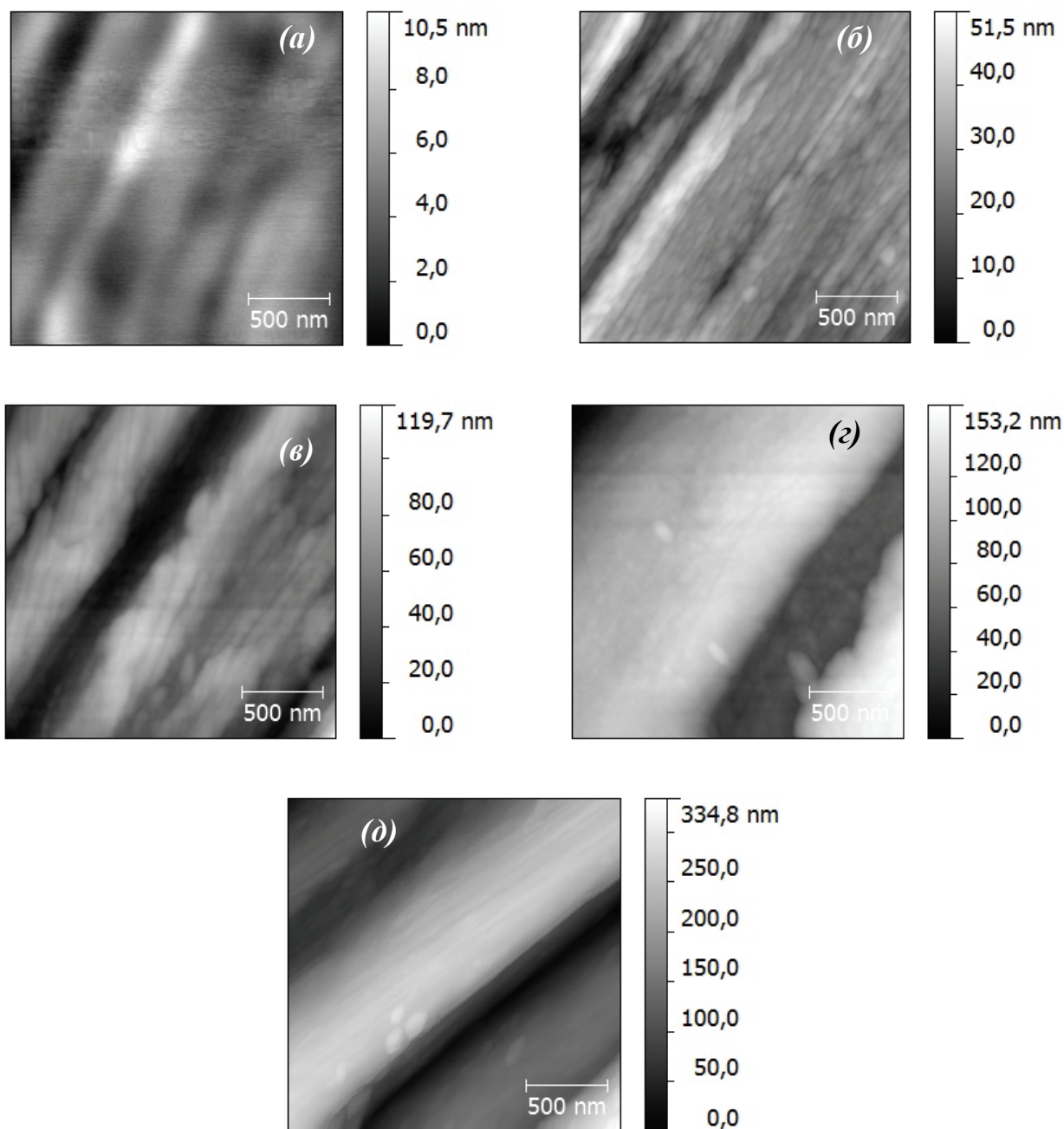


Рис. 5.6. АСМ-фотографии поверхности сплава Ag8Pd до селективного растворения (а) и после анодной потенциостатической модификации в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при разных анодных потенциалах и зарядах: E = 773 мВ, Q_{Ag} = 16 мКл/см² (б); E = 823 мВ, Q_{Ag} = 58 мКл/см² (в); E = 873 мВ, Q_{Ag} = 189 мКл/см² (г); E = 903 мВ, Q_{Ag} = 243 мКл/см² (д)

Кроме эффекта обогащения поверхностного слоя Ag8Pd-сплава палладием с 8 до 18-19 ат. %, энергодисперсионным микроанализом установлено присутствие кислородсодержащих соединений в зонах с развитой морфологией, причем содержание кислорода достигает 38 ат. %. Принимая во внимание, что серебро в подкисленном нитратном растворе ионизируется с образованием простых ионов

Ag^+ [448], и процесс не сопровождается образованием оксидных соединений, резонно предположить окисление именно Pd-компоненты сплава с накоплением некоего оксида палладия на поверхности электрода.

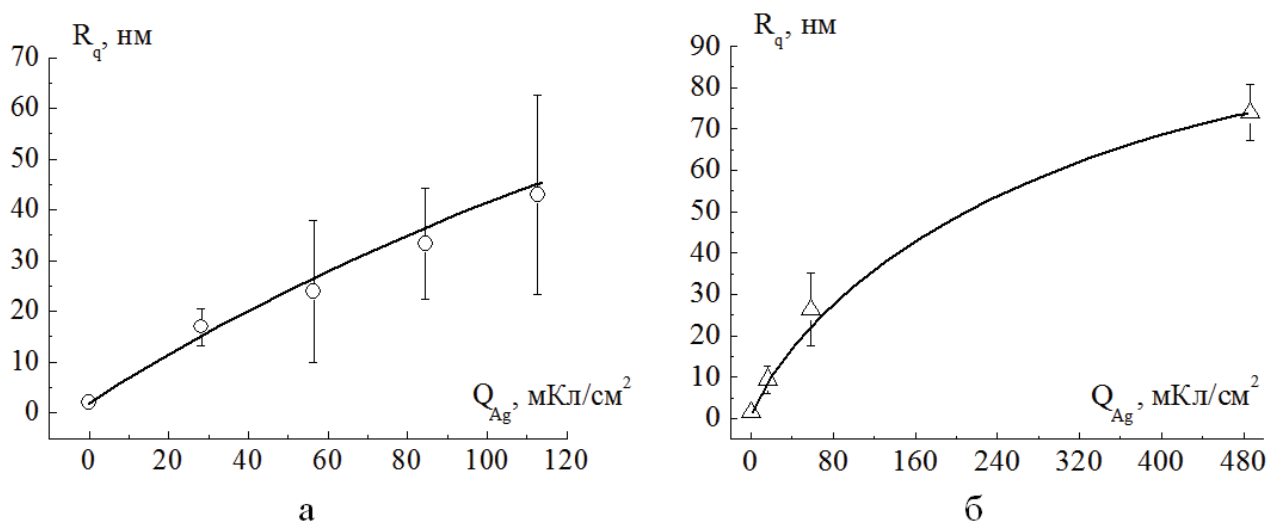


Рис. 5.7. Зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) от пропущенного электрического заряда при анодном растворении в 0.1 М NaNO_3 + 0.001 М HNO_3 + 0.001 М AgNO_3

Анализ диаграммы Пурбэ для системы Pd- H_2O [486] при pH = 3-3.5 подтверждает возможность окисления палладия до PdO при потенциалах не менее 700 мВ. Исходя из того, что термодинамическая активность палладия в высоко-развитом поверхностном слое анодно-модифицированного Ag,Pd-сплава больше единицы [111,283], можно сделать вывод о возможности окисления Pd в области закритических потенциалов в растворе 0.1 М KNO_3 + 0.001 М HNO_3 + 0.001 М AgNO_3 . Очевидно, что снижая pH раствора, можно расширить область устойчивости палладия к оксидообразованию, однако при этом требуется избегать чрезмерного подкисления, ибо оно может перевести растворение Ag,Pd-сплава в равномерный режим.

Методом сканирующей электронной микроскопии поверхности сплава Ag8Pd, подвергнутого потенциостатическому растворению в более кислом растворе состава 0.1 М HNO_3 + 0.1 М AgNO_3 (pH = 1.5), показано, что при потенциалах анодной поляризации $E < 850$ мВ (рис. 5.5в) также наблюдаются существенные морфологические изменения. Важно, что рентгеновским энергодисперсион-

ным микроанализом выявлено обогащение поверхностного слоя палладием, в то время как присутствие кислорода вообще не регистрируется. Следовательно, растворение сплава в таком растворе также можно считать истинно селективным, но не осложненным оксидообразованием палладия.

Результаты электрохимических измерений площади поверхности Ag4Pd-электрода при его селективном растворении согласуются с данными атомно-силовой микроскопии. Степень развития поверхности $f_r(t)$ принимали равной отношению емкостей C_{dl} анодно-модифицированного и исходного сплавов, найденных вольтамперометрически по наклону линейной зависимости тока I_{dl} заряжения ДЭС от скорости сканирования потенциала v .

Оказалось, что с ростом пропущенного заряда наклон $I_{dl,v}$ -зависимости, а значит, и емкость $C_{dl} = dI_{dl}/dv$ увеличиваются (рис. 2.4б). Считая такое увеличение обусловленным, главным образом, ростом истинной площади поверхности раздела сплав/раствор, удалось описать транзистент степени развития поверхности линейным уравнением

$$f_r(t) = 1 + \left[\frac{1}{f_{r,0}} \frac{df_r(t)}{dt} \right] \cdot t. \quad (5.1)$$

Здесь параметр $\left[\frac{1}{f_{r,0}} \frac{df_r(t)}{dt} \right] \equiv \left[\frac{1}{S_0} \frac{dS(t)}{dt} \right] = \text{const}$ имеет смысл удельной скорости изменения площади поверхности электрода и принимает значение 0.012 ± 0.001 и $0.052 \pm 0.003 \text{ с}^{-1}$ для сплавов Ag4Pd ($E = 888 \text{ мВ}$) и Ag8Pd ($E = 903 \text{ мВ}$) соответственно.

Степень развития поверхности сплава Ag25Au при СР в кислой нитратной среде определяли, также используя данные двойнослойных измерений, но полученных уже *in situ* импедансометрически. При $E < E_{cr}$ дифференциальная емкость ДЭС практически не изменяется в ходе потенциостатического СР (рис. 5.8). Предполагая, что повышение C_{dl} может быть обусловлено, главным образом, ростом S , можно заключить, что поверхность сплава морфологически устойчива в данной области потенциалов. Лишь при превышении критического потенциала,

составляющего согласно анодной поляризационной кривой ~1000 мВ (рис. 4.1), наблюдается линейный рост емкости двойного слоя (рис. 5.8), вызванный, как мы полагаем, развитием электродной поверхности и, как следствие, увеличением истинной площади межфазной границы.

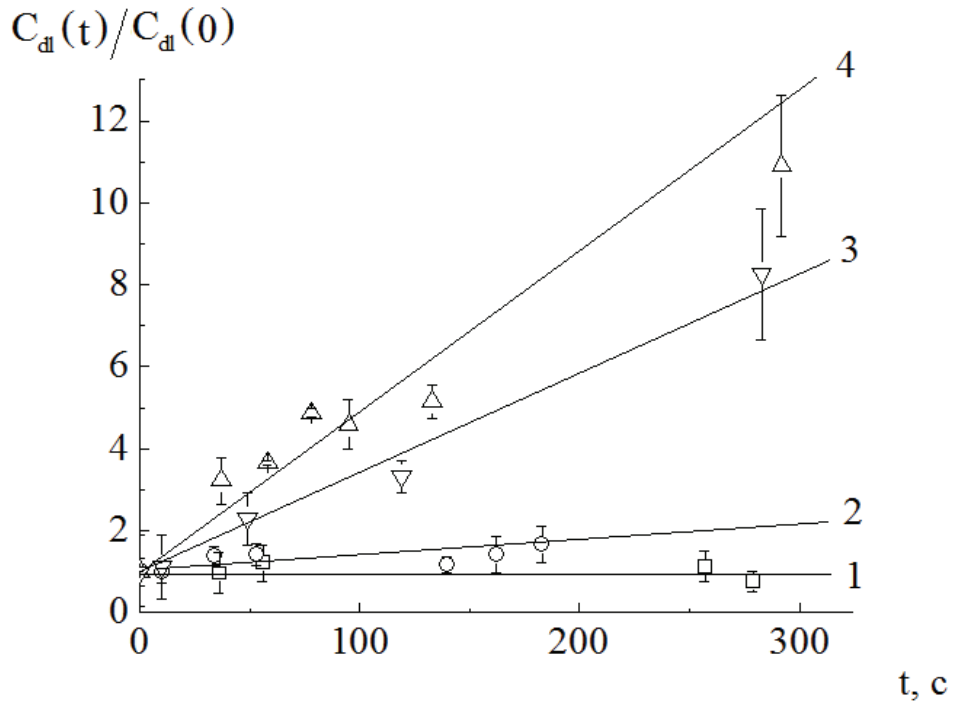


Рис. 5.8. Зависимость относительной дифференциальной емкости ДЭС сплава Ag₂₅Au от времени поляризации при потенциалах E = 900 (1); 1080 (2); 1110 (3); 1140 мВ (4)

Линейность C_{dl},t-зависимости приводит к заключению, что степень развития поверхности сплава Ag₂₅Au, как и Ag,Pd-сплавов, подчиняется уравнению (5.1). Параметр const, найденный по тангенсу угла наклона линейных транзитов дифференциальной емкости, меняется с анодным потенциалом по экспоненциальному закону:

$$\left[\frac{1}{f_{r,0}} \frac{df_r(t)}{dt} \right]_{\text{Ag}_{25}\text{Au}} = \begin{cases} 0, & \text{если } E \leq E_{\text{cr}}, \\ 5.4 \cdot 10^{-22} \cdot e^{0.04E}, & \text{если } E > E_{\text{cr}}. \end{cases} \quad (5.2)$$

Соотношения (5.2) и (5.1) позволяют рассчитать значение истинной площади поверхности Ag₂₅Au-электрода S(t) = S₀·f_r(t) в данный момент времени при анодной потенциостатической поляризации.

Принципиально важным является тот результат, что зависимость фактора шероховатости от времени для сплавов, селективно растворяющихся в условиях закритической анодной поляризации, является линейной. Согласно формуле (3.60), при условии $\frac{2\pi\bar{\epsilon}}{\lambda} < 1$, т.е. для достаточно гладких, длинноволновых шероховатых поверхностей фактор шероховатости приближенно равен

$$f_r \approx 1 + \frac{2\pi^2\bar{\epsilon}^2}{\lambda^2}. \quad (5.3)$$

Сочетая выражения (5.1) и (5.3), а также предполагая, что на начальном этапе закритического СР среднее расстояние между неровностями почти не меняется, получим:

$$\bar{\epsilon} \approx \left(\frac{d\bar{\epsilon}}{dt} \right) \cdot t^{1/2}. \quad (5.4)$$

Здесь $\left(\frac{d\bar{\epsilon}}{dt} \right) = \left\{ \left[\frac{1}{f_{r,0}} \frac{df_r(t)}{dt} \right] \cdot \frac{2\pi^2}{\lambda^2} \right\}^{1/2} \approx \text{const}$. Иными словами, в первом приближе-

нии средняя высота неровности в ходе СР изменяется по закону квадратного корня. Известно, что аналогичным образом меняется и толщина диффузионной зоны $\delta(t) \propto t^{1/2}$, если процесс контролируется объемным диффузионным массопереносом. Таким образом, анализ данных о характере транзиентного изменения относительного фактора шероховатости электродов из Ag,Pd- и Ag,Au-сплавов позволяет с определенной долей уверенности утверждать, что процесс осложнен нестационарной диффузией, по крайней мере, в одной из контактирующих фаз: растворе электролита либо твердом растворе.

5.2. Моделирование критического состояния поверхности сплавов

Селективное растворение электроотрицательного компонента способствует инжекции большого числа избыточных вакансий в поверхностный слой сплава. Подобный эффект приводит к двум существенно различным следствиям [121]. С одной стороны, увеличивается шероховатость поверхности, так как выход на нее

точечного дефекта связан, прежде всего, с исчезновением одной позиции в кристаллической решетке. В то же время растет коэффициент поверхностной диффузии в связи с увеличением концентрации дефектов. Последнее, вообще говоря, не очевидно и требует пояснений.

Действительно, коэффициент поверхностной диффузии следует представлять, как и в случае объемного массопереноса, в виде произведения коэффициента диффузии перемещающихся по межфазной границе дефектов (ад-атомов, вакансий) на их концентрацию. В отсутствие СР поверхностные дефекты, определяющие микрорельеф поверхности, возникают только при термических флуктуациях и являются равновесными. В ходе селективного растворения сплава в формировании поверхностного профиля главным образом участвуют уже неравновесные, избыточные вакансии, а также ад-атомы электрохимически стабильного благородного компонента.

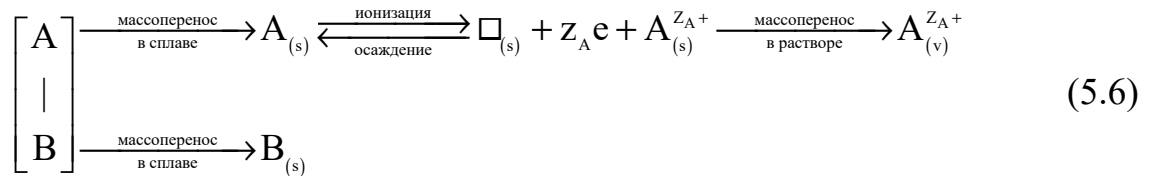
Благодаря ускоренному перемещению атомов, искривленный за счет СР рельеф поверхности сглаживается. Движущей силой такого процесса является стремление системы уменьшить свободную энергию. Перенос вещества по поверхности сплава происходит, в том числе, под влиянием градиента химического потенциала атомов, зависящего от удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) и локальной кривизны поверхности. В результате возникает массоперенос, который преимущественно осуществляется за счет поверхностной диффузии. Таким образом, кинетику изменения поверхностной шероховатости логично представить как следствие двух процессов: роста шероховатости за счет СР и выхода избыточных вакансий на поверхность, с одной стороны, и самопроизвольного сглаживания формирующихся неровностей из-за тенденции к снижению площади поверхностного рельефа – с другой. Временная зависимость амплитуды колебаний профиля поверхности $\xi(x, y, t)$, количественно описывающая процесс эволюции рельефа, определяется дифференциальным уравнением [132,293,294]:

$$\frac{d\xi(x, y, t)}{dt} = v^{CP}(x, y, t) + v^{ПД}(x, y, t). \quad (5.5)$$

Здесь $v^{CP}(x, y, t)$ и $v^{ПД}(x, y, t)$ - скорости смещения межфазной границы вдоль нормали к поверхности за счет селективного растворения и поверхностной диффузии, соответственно.

Предположим, что, несмотря на вероятную макрошероховатость исходного профиля А,В-сплава с $f_{r,0} > 1$, при докритических потенциалах фактор шероховатости $f_r \approx f_{r,0} = \text{const}$. Напротив, при закритических потенциалах электродная поверхность подвергается существенному развитию, при этом $|d\xi(x, y, t)/dt| > 0$. Считая, что достижению критического потенциала отвечает баланс противоположно действующих потоков СР и ПД, когда $d\xi(x, y, t)/dt = 0$, установим взаимосвязь E_{cr} с кинетическими параметрами процесса селективного растворения.

При моделировании критического состояния селективно растворяющегося сплава учитывали [487], что в начальный период анодного растворения концентрационные и морфологические изменения в поверхностном слое обеспечиваются за счет стадий массопереноса и ионизации в общей схеме анодного растворения:



Предположим, что как при $E < E_{cr}$, так и в окрестности критического потенциала, когда $E \approx E_{cr}$, плотность потока обоих компонентов складывается из плотности потока диффузии и плотности конвективного потока:

$$j_A^{\text{mass}} = j_{A(s)}^{\text{diff}} + j_{A(s)}^{\text{conv}} = -D_{AA} \cdot \left. \frac{\partial N_A}{\partial \vec{n}} \right|_s + v_{\text{Kirk}} \cdot N_A, \quad (5.7)$$

$$j_B^{\text{mass}} = j_{B(s)}^{\text{diff}} + j_{B(s)}^{\text{conv}} = -D_{BB} \cdot \left. \frac{\partial N_B}{\partial \vec{n}} \right|_s + v_{\text{Kirk}} \cdot N_B. \quad (5.8)$$

Конвективная составляющая, как и прежде, обусловлена различием в подвижностях атомов кристаллической решетки (эффект Киркендалла [121,132]):

$$v_{\text{Kirk}} = (D_{AA} - D_{BB}) \left. \frac{\partial N_A}{\partial \vec{n}} \right|_s. \quad (5.9)$$

Поскольку ионизации атомов В не происходит, то потоки диффузии и конвекции атомов В, будучи разнонаправленными и отличными от нуля, просто компенсируют друг друга, в итоге $j_B^{\text{mass}} = 0$. Плотность суммарного потока твердофазного массопереноса А можно найти, подставляя (5.9) в (5.7):

$$j_A^{\text{mass}} = -\tilde{D} \cdot \left. \frac{\partial N_A}{\partial \bar{n}} \right|_s. \quad (5.10)$$

Как показано в главе 3, плотность потока (5.10) при СР бинарного гомогенного сплава в ходе его анодной докритической потенциостатической поляризации характеризуется выраженной нестационарностью. Будучи выраженной в токовых единицах, величина j_A^{mass} удовлетворяет модифицированному уравнению Коттреля (3.77), которое справедливо исключительно в условиях морфологической стабильности поверхностного слоя и через несколько функций-сомножителей учитывает целый ряд эффектов, сопровождающих СР твердого раствора. К тому же можно предположить, что в окрестности критического потенциала экспоненциальный характер зависимости j_A^{mass} от перенапряжения сохраняется, и она может быть описана соотношением типа (3.37):

$$j_A^{\text{mass}} = K_A \frac{N_A^v \tilde{D}^{1/2}}{t^{1/2}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right), \quad (5.11)$$

в котором безразмерный множитель K_A совокупно учитывает вклад основных эффектов СР, в том числе и при $E \approx E_{\text{cr}}$.

Плотность потока селективного растворения j^{CP} описывается уравнением (5.11), если стадия твердофазного массопереноса по вакансионному механизму лимитирует анодный процесс в целом. При существенном отклонении от равновесия (в том числе вблизи критического потенциала) концентрация неравновесных вакансий и, как следствие, скорость диффузии в сплаве могут возрасти настолько, что лимитирующей стадией процесса СР станет необратимая ионизация либо жидкофазная диффузия. В таком случае плотность потока описывается уравнениями необратимого перехода заряда и первого закона Фика, соответственно:

$$j_A^{\text{ioniz}} = j_0 \cdot e^{\frac{\beta z_A F}{RT} \eta}, \quad (5.12) \quad j_{A^{z_A+}}^{\text{mass}} = \frac{c_{A^{z_A+}}^v V_m^{\text{sol}} D_{A^{z_A+}}^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(e^{\frac{z_A F}{RT} \eta} - 1 \right). \quad (5.13)$$

Здесь j_0 – плотность потока атомов А, связанного с током обмена стадии их разряда/ионизации, а поток $j_{A^{z_A+}}^{\text{mass}}$ получен из соотношения (3.41). Если реализуется режим смешанной кинетики растворения А, когда стадии (i) и (k) протекают с сопоставимыми скоростями, то общая плотность потока зависит от соотношения потоков последовательных стадий:

$$j_{(i+k)}^{\text{CP}} = \frac{j_{(i)} j_{(k)}}{j_{(i)} + j_{(k)}}. \quad (5.14)$$

В ходе селективного вытравливания металла А независимо от кинетического режима СР межфазная граница сплав/раствор $\xi(x,t)$ ¹ локально искривляется (рис. 5.9): из-за локализованного стока сверхравновесных моновакансий на поверхность сплава на ней формируются неровности различной кривизны, математически задаваемой соотношением [488]:

$$\kappa(x,t) = -\frac{\partial^2 \xi(x,t)}{\partial x^2} \cdot \left[1 + \left(\frac{\partial \xi(x,t)}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.15)$$

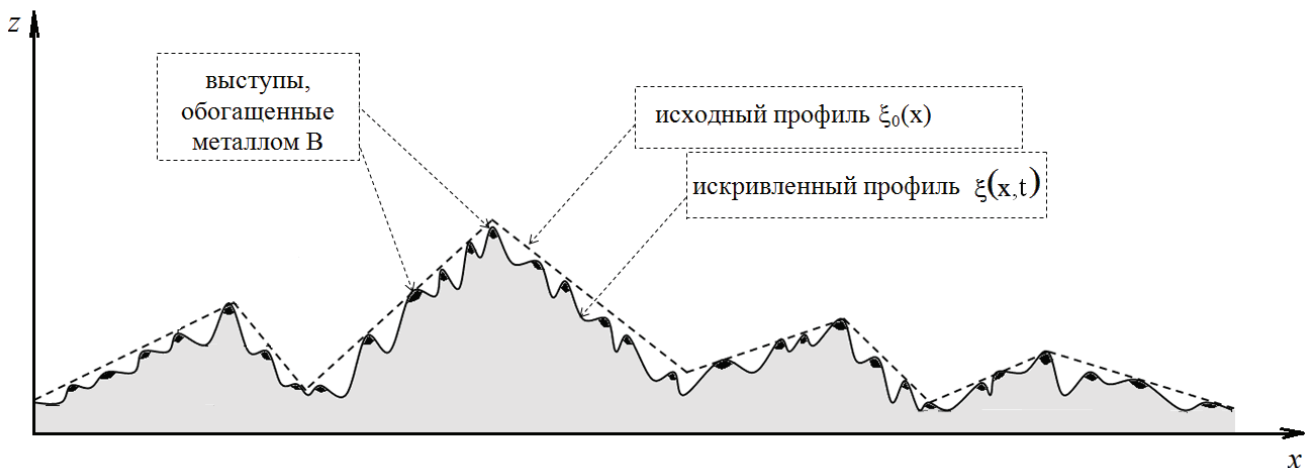


Рис. 5.9. Схематичный профиль поверхности А,В-сплава, селективно растворяющегося при докритических потенциалах

¹ Для простоты, но без потери общности ограничимся рассмотрением двумерного (гофрированного) профиля.

Для выемок, по составу близких к исходному составу А,В-сплава, кривизна $\kappa(x,t) < 0$, а для выступов, состоящих из практически чистого электрохимически стабильного металла В, параметр $\kappa(x,t) > 0$.

Локальные изменения фактора шероховатости и кривизны поверхности при $E \leq E_{cr}$, как и смещение межфазной границы вдоль нормали к поверхности со скоростью

$$v^{CP}(x,t) = -j^{CP}(x,t) \Big|_s \quad (5.16)$$

обусловлены, прежде всего, потоком селективного растворения, который зависит от локального электродного потенциала сплава $E(x, N_A)$. Локальное перенапряжение

$$\eta(x, N_A) = E(x, N_A) - E(0) \quad (5.17)$$

показывает отклонение $E(x, N_A)$ от бестокового потенциала $E(0)$. Оно включает:

- перенапряжение $\bar{\eta}(\bar{N}_A)$ наиболее медленной стадии перехода металла А в раствор из поверхностного слоя исходного профиля, но обедненного (за счет СР) компонентом А до среднего состава $\bar{N}_A < N_A$;
- составляющую, ответственную за эффект локальной кривизны $\kappa(x,t)$ в соответствии с законом Гиббса-Томсона;
- вклад вариаций химического состава $N_A(x)$ вдоль искривленного участка поверхности сплава:

$$\eta(x, N_A) = \bar{\eta}(\bar{N}_A) + \frac{\partial \eta(x, N_A)}{\partial N_A} \Big|_{N_A = \bar{N}_A} [N_A(x) - \bar{N}_A] - \frac{\sigma V_m^{all}}{z_A F} \kappa(x, t). \quad (5.18)$$

Здесь σ – удельная поверхностная энергия сплава, полагаемая постоянной. Следуя [290], допустим, что отклонение локальной концентрации $N_A(x)$ от среднего значения \bar{N}_A в первом приближении линейно зависит от локальной кривизны по-

верхности, т.е. $N_A(x) - \bar{N}_A = \frac{\partial N_A(x)}{\partial \kappa(x)} \Big|_{N_A = \bar{N}_A} \cdot \kappa(x, t)$. Тогда для локального перенапря-

жения будем иметь:

$$\eta(x, N_A) = \bar{\eta}(\bar{N}_A) + \Delta \cdot \kappa(x, t), \quad (5.19)$$

где параметр

$$\Delta = \left. \frac{\partial \eta(x, N_A)}{\partial \kappa(x, t)} \right|_{N_A = \bar{N}_A} - \frac{\sigma V_m^{\text{all}}}{z_A F} \quad (5.20)$$

характеризует суммарное возмущение локального перенапряжения, вызванное искривлением критической поверхности и изменением ее химического состава.

Отметим, что в окрестности критического потенциала поверхность электрода характеризуется малой кривизной, а потому $\left. \frac{\partial \eta(x, N_A)}{\partial \kappa(x, t)} \right|_{N_A = \bar{N}_A} \approx 0$ и $\Delta < 0$.

Зная зависимость перенапряжения от кривизны поверхности (5.19), можно получить выражения для локальной плотности потока металла А в различных кинетических режимах СР. Рассмотрим вначале ситуацию, когда кинетический контроль принадлежит необратимой ионизации. Подставляя (5.19) в (5.12), считая $|\Delta \cdot \kappa(x, t)| \ll 1$ и обозначая параметры

$$\bar{j}_{A^{z_A+}}^{\text{ioniz}}(\bar{\eta}) = j_0 e^{\frac{\beta z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)}, \quad (5.21) \quad \theta_{A^{z_A+}}^{\text{ioniz}} = \frac{\beta z_A F}{RT}, \quad (5.22)$$

получим выражение для локальной плотности потока

$$j_{A^{z_A+}}^{\text{ioniz}}(\bar{\eta}, x) = \bar{j}_{A^{z_A+}}^{\text{ioniz}}(\bar{\eta}) \cdot \left[1 + \theta_{A^{z_A+}}^{\text{ioniz}} \cdot \Delta \cdot \kappa(x, t) \right], \quad (5.23)$$

которая в приближении малой кривизны линейно зависит от $\kappa(x, t)$.

Предположим теперь, что контроль принадлежит одномерному стационарному массопереносу в твердой или жидкой фазах. В этом случае соответствующие плотности потоков (5.11) и (5.13) выражаются соотношениями

$$j_A^{\text{mass}} = K_A \frac{N_A^v \tilde{D}}{\delta_{\text{all}}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \eta} \right), \quad (5.24)$$

$$j_{A^{z_A+}}^{\text{mass}} = \frac{c_{A^{z_A+}}^v V_m^{\text{sol}} D_{A^{z_A+}}}{\delta_{\text{sol}}} \left(e^{\frac{z_A F}{RT} \eta} - 1 \right). \quad (5.25)$$

Подстановкой (5.19) в (5.24) и (5.25) можно показать, что j_A^{mass} и $j_{A^{Z_A^+}}^{\text{mass}}$ также описываются формулой (5.23), в которой вместо $\bar{j}_{A^{Z_A^+}}^{\text{ioniz}}(\bar{\eta})$ и $\theta_{A^{Z_A^+}}^{\text{ioniz}}$ теперь используются параметры

$$\bar{j}_A^{\text{mass}}(\bar{\eta}) = \frac{\tilde{D} \cdot N_A^v}{\delta_{\text{all}}} \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)} \right), \quad (5.26)$$

$$\theta_A^{\text{mass}}(\bar{\eta}) = \frac{z_A F}{RT} \frac{e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)}}{\left\{ 1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)} \right\}}, \quad (5.27)$$

справедливые для сплава или

$$\bar{j}_{A^{Z_A^+}}^{\text{mass}}(\bar{\eta}) = \frac{D_{A^{Z_A^+}} c_{A^{Z_A^+}}^v V_m^{\text{sol}}}{\delta_{\text{sol}}} e^{\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)}, \quad (5.28) \quad \theta_{A^{Z_A^+}}^{\text{mass}} = \frac{z_A F}{RT}, \quad (5.29)$$

характерные для раствора электролита.

Учтем, что по мере искривления поверхности за счет СР нарастает градиент химического потенциала $d\mu(x,t)/d\xi(x,t)$ компонентов в поверхностном слое вдоль искривленного участка межфазной границы, вызывающий появление потока поверхностной диффузии ад-атомов В, плотность которого равна [293,294]:

$$j^{\text{ПД}}(x,t) = -\frac{D_s c_s V_m^{\text{all}}}{RT} \frac{d}{d\xi(x,t)} \left[\frac{d\mu(x,t)}{d\xi(x,t)} \right] \equiv -\frac{D_s c_s (V_m^{\text{all}})^2 \sigma}{RT} \frac{d^2 \kappa(x,t)}{d\xi^2(x,t)}. \quad (5.30)$$

Здесь D_s - коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов В, c_s – их поверхностная концентрация (в моль/см²).

Поверхностно-диффузионный поток ад-атомов В приводит к сглаживанию рельефа вследствие переноса вещества из выпуклых (выступы) к вогнутым (выемки) участкам. Поэтому в отличие от $j^{\text{СР}}$, величина $j^{\text{ПД}}$ способствует не уменьшению, а увеличению среднего числа атомов в единице площади поверхностного слоя в единицу времени. Скорость соответствующего смещения межфазной границы вдоль нормали к поверхности определяется плотностью поверхностного потока [293]:

$$v^{\text{ПД}}(x,t) = j^{\text{ПД}}(x,t). \quad (5.31)$$

Результирующее смещение профиля поверхности зависит от соотношения потоков селективного растворения и поверхностной диффузии [293] и определяется формулой (5.5):

$$v(x, t) \equiv \frac{d\xi(x, t)}{dt} = v^{CP}(x, t) + v^{ПД}(x, t) = -j^{CP}(x, t)|_S + j^{ПД}(x, t). \quad (5.32)$$

Отметим, что хотя при отключении внешней поляризации плотность потока $j^{CP}(x, t) \rightarrow 0$, однако какое-то время $j^{ПД}(x, t) \neq 0$. Поэтому согласно развиваемым здесь представлениям, поверхностная диффузия наряду с объемным массопереносом, поддерживаемым за счет различия \bar{N}_A и N_A , должны способствовать релаксации химического состава и морфологического состояния поверхностного слоя, что и наблюдается в ходе его постполяризационной реорганизации [326-329].

При докритической поляризации баланс нормального (j^{CP}) и латерального ($j^{ПД}$) потоков способствует поддержанию морфологической устойчивости поверхностного слоя. Если достигнута критическая степень дефектности и $Q_A = q_A^{cr}$, то выражение (5.32) с учетом (5.21)-(5.29) представляет собой дифференциальное уравнение для поиска условий возникновения геометрической неустойчивости произвольного профиля $\xi(x, t)$ при $E = E_{cr}$:

$$\frac{d\xi(x, t)}{dt} = -\bar{j}(\bar{\eta}) - \bar{j}(\bar{\eta})\theta(\bar{\eta})\Delta \cdot \kappa(x, t) - \frac{D_s c_s (V_m^{all})^2 \sigma}{RT} \frac{d^2 \kappa(x, t)}{d\xi^2(x, t)}. \quad (5.33)$$

С учетом (5.15) и в приближении $|\partial\xi(x, t)/\partial x| \ll 1$, из (5.33) можно получить уравнение, описывающее пространственно-временное поведение функции $\xi(x, t)$

$$\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} = -\bar{j}(\bar{\eta}) - v_1 \cdot \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2(x, t)} - v_2 \cdot \frac{\partial^4 \xi(x, t)}{\partial x^4(x, t)} \quad (5.34)$$

с коэффициентами

$$v_1 = \bar{j}(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta, \quad (5.35) \quad v_2 = \frac{D_s c_s (V_m^{all})^2 \sigma}{RT}. \quad (5.36)$$

Интегральное преобразование (5.34) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\frac{d\widehat{\xi}(\omega, t)}{dt} = -\bar{j}(\bar{\eta}) + (v_1\omega^2 - v_2\omega^4) \cdot \widehat{\xi}(\omega, t) \quad (5.37)$$

для поиска зависимости Фурье-изображения $\widehat{\xi}(\omega, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(x, t) e^{i\omega x} dx$ (здесь i – мнимая единица) от частоты колебаний ω гофрированного поверхностного профиля. Разделив (5.37) на $v_2\omega^4$, получим базовое уравнение для поиска зависимости $\widehat{\xi}$ от безразмерного времени $\tau = v_2\omega^4 t$:

$$\frac{d\widehat{\xi}(\omega, \tau)}{d\tau} = -\frac{\bar{j}(\bar{\eta})}{v_2\omega^4} + \left(\frac{v_1}{v_2\omega^2} - 1 \right) \cdot \widehat{\xi}(\omega, \tau), \quad (5.38)$$

решение которого описывается следующей формулой [465]:

$$\widehat{\xi}(\omega, \tau) = \frac{\bar{j}(\bar{\eta}) \left[e^{(v_1/v_2\omega^2 - 1)\tau} - 1 \right]}{v_2\omega^4 (v_1/v_2\omega^2 - 1)}. \quad (5.39)$$

Анализ (5.39) показывает, что кратковременный рост амплитуды $|\widehat{\xi}(\omega, \tau)|$ быстро сменяется стабилизацией во времени, но только при условии $v_1/v_2\omega^2 < 1$, иначе $\widehat{\xi}(\omega, \tau)$ экспоненциально возрастает (рис. 5.10).

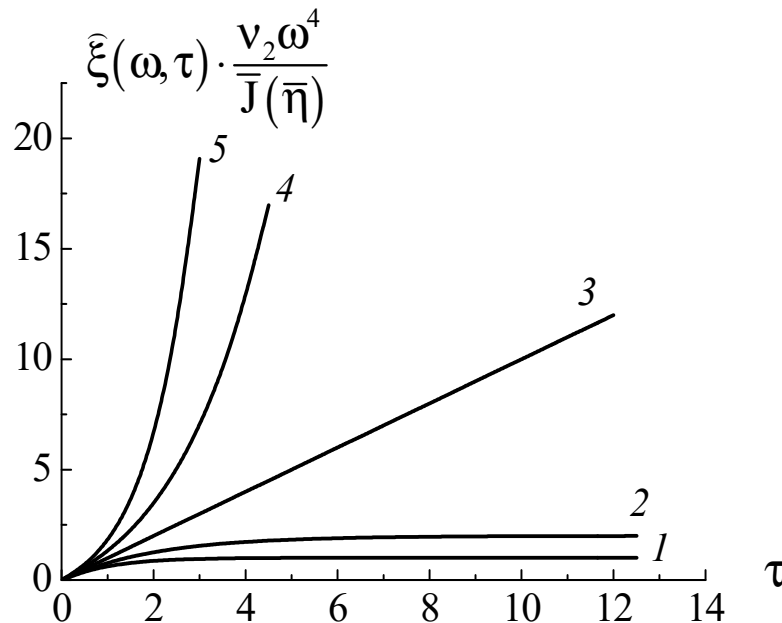


Рис. 5.10. Зависимость нормированной функции $\widehat{\xi}(\omega, \tau)$ от безразмерного времени при разных значениях отношения $v_1/v_2\omega^2 = 0.01$ (1); 0.5 (2); 1.000001 (3); 1.5 (4); 2 (5)

Переходному, критическому состоянию поверхности сплава, когда морфологическая стабильность нарушается и начинается устойчивое развитие поверхности, отвечает условие $\omega \rightarrow (v_1/v_2)^{1/2}$. В таком случае $e^{(v_1/v_2\omega^2-1)\tau} \approx 1 + (v_1/v_2\omega^2 - 1) \cdot \tau$, а потому

$$\bar{\xi}(\omega, t) = \bar{j}(\bar{\eta}) \cdot t, \quad (5.40)$$

т.е. амплитуда поверхностных колебаний профиля линейно растет во времени (рис. 5.10), а скорость ее роста пропорциональна плотности потока ионизации металла А. Согласно (5.21), интенсивность развития поверхности при $E = E_{cr}$ в случае электрохимического контроля процесса СР А,В-сплава определяется, главным образом, значением тока обмена стадии переноса заряда при растворении компонента А и не зависит от кинетических параметров поверхностно-диффузионного транспорта ад-атомов компонента В.

Сопоставление частоты ω с длиной случайной синусоидальной волны позволяет получить выражение для среднего размера между неровностями

$$\bar{\lambda} = \frac{2\pi}{\bar{\omega}} = 2\pi \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/2} \equiv 2\pi \left[\frac{D_s c_s \sigma (V_m^{all})^2}{RT \cdot \bar{j}(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta} \right]^{1/2}. \quad (5.41)$$

Таким образом, критическому состоянию электродной поверхности отвечает определенное соотношение поверхностно-диффузионных характеристик и параметров СР, зависящих от потенциала. При $E = E_{cr}$ это соотношение равно среднему расстоянию между соседними поверхностными выступами, а фактически – кластерами, состоящими из ад-атомов компонента В. Очевидно, при постоянстве поверхностной концентрации и диффузионной подвижности ад-атомов достижению критического состояния поверхности сплава способствует рост анодного перенапряжения. Его критическое значение можно рассчитать по формуле (5.19), подставляя $\bar{\eta}(\bar{N}_A)$, найденное по (5.41) с учетом (5.21) и (5.22) – для электрохимического, (5.26) и (5.27) – для стационарного твердофазно-диффузионного, а также (5.28) и (5.29) – для стационарного жидкофазно-диффузионного режима СР. Зна-

чение критической кривизны $\kappa(x) = \kappa_{cr}$ может быть сопоставлено с $\bar{\lambda}$ в рамках упрощенного геометрического представления критической поверхности, состоящей из полукруглых выемок. В этом случае кривизна поверхности просто обратна радиусу неровности $r = \bar{\lambda}/4$, а потому $\kappa_{cr} = -4/\bar{\lambda}$ [290]. В рамках перколяционного подхода принимается, что $\bar{\lambda}$ связана с характерным размером ξ^{perc} перколяционной сетки электроотрицательного металла соотношением

$$\bar{\lambda} = 2\xi^{perc} = 2\ell \frac{2 - N_B^v}{N_B^v} \quad (5.42)$$

и пропорциональна периоду кристаллической решетки ℓ [290].

С учетом зависимости плотности тока обмена от активности ионов $A^{z_{A^+}}$ в растворе и от состава сплава

$$j_0 = (\bar{k} \cdot a_{A^{z_{A^+}}})^\beta (\bar{k} \cdot f_A^v (1 - N_B^v))^{1-\beta}, \quad (5.43)$$

где \bar{k} и \bar{k} – константы скорости разряда и ионизации соответственно, можно получить итоговую формулу для расчета критического перенапряжения:

$$\eta_{cr} = \eta' + \Psi(N_B^v) - \frac{2\Delta}{\ell} \cdot \left(\frac{N_B^v}{2 - N_B^v} \right) + \rho_\eta \cdot \lg a_{A^{z_{A^+}}}. \quad (5.44)$$

Отметим, что вероятная зависимость ряда иных параметров (σ , f_A^v , V_m^{all} , Δ , ℓ , \tilde{D} , D_S , c_S) от объемного состава сплава считается вялой и для простоты не принимается во внимание. Анализ показал, что учет влияния N_A^v , по крайней мере, на f_A^v , V_m^{all} и ℓ не приводит к сколь-либо заметному изменению количественных характеристик, однако выражения для η_{cr} становятся чрезвычайно громоздкими.

Выражение для критического потенциала можно получить из (5.17) в предположении, что $E(0)$ равен равновесному потенциалу сплава:

$$E_{cr} = E_{A^{z_{A^+}}|A,B-alloy}^0 + \eta' + \Psi(N_B^v) - \frac{2\Delta}{\ell} \cdot \left(\frac{N_B^v}{2 - N_B^v} \right) + \rho_E \lg a_{A^{z_{A^+}}}. \quad (5.45)$$

Здесь коэффициенты ρ_η и $\rho_E = \rho_\eta + \frac{2.3RT}{z_A F}$ представляют собой наклоны концентрационных логарифмических $\eta_{cr}, \lg a_{A^{z_A^+}}$ - и $E_{cr}, \lg a_{A^{z_A^+}}$ -зависимостей (табл. 5.1). Вид функций η' и $\Psi(N_B^v)$ отражен в табл. 5.2.

Таблица 5.1

Теоретический наклон логарифмических зависимостей критических перенапряжения η_{cr} и потенциала E_{cr} от $a_{A^{z_A^+}}$

Стадия, лимитирующая СР сплава	$\rho_\eta \equiv \frac{\partial \eta_{cr}}{\partial \lg a_{A^{z_A^+}}}$	$\rho_E \equiv \frac{\partial E_{cr}}{\partial \lg a_{A^{z_A^+}}}$
Твердофазный массоперенос	0	$\frac{2.3RT}{z_A F}$
Перенос заряда	$-\frac{2.3RT}{z_A F}$	0
Диффузия $A^{z_A^+}$ в растворе		
Перенос заряда + массоперенос $A^{z_A^+}$		
Перенос заряда + твердофазный массоперенос	$-\frac{2.3RT}{z_A F} \div 0$	$0 \div \frac{2.3RT}{z_A F}$
Диффузия $A^{z_A^+}$ + твердофазный массоперенос		

Таблица 5.2

Функции η' и $\Psi(N_B^v)$ в выражениях для критических перенапряжения и потенциала

Лимитирующая стадия	Функция	
Твердофазный массоперенос	η'	$\frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left(\frac{\pi^2 (V_m^{all})^2 D_S c_S \sigma \cdot \delta_{all}}{\Delta \cdot \ell^2 \cdot z_A F \cdot D_A} \right)$
	$\Psi(N_B^v)$	$\frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left[(1 - N_B^v) (2 - N_B^v)^2 / (N_B^v)^2 \right]$
Перенос заряда	η'	$\frac{2.3RT}{\beta z_A F} \lg \left(\frac{\pi^2 (V_m^{all})^2 D_S c_S \sigma (\bar{k} \cdot f_A^v)^{\beta-1}}{\beta z_A F \cdot \Delta \cdot \ell^2 \cdot (\bar{k})^\beta} \right)$
	$\Psi(N_B^v)$	$-\frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left[\left(\frac{2 - N_B^v}{N_B^v} \right)^\beta (1 - N_B^v)^{\frac{1-\beta}{\beta}} \right]$
Диффузия $A^{z_A^+}$ в растворе	η'	$\frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left(\frac{\pi^2 (V_m^{all})^2 D_S c_S \sigma \cdot \delta_{sol} f_{A^{z_A^+}}^v}{\Delta \cdot \ell^2 \cdot z_A F \cdot D_{A^{z_A^+}}} \right)$
	$\Psi(N_B^v)$	$-\frac{2.3RT}{z_A F} \lg \left(\frac{2 - N_B^v}{N_B^v} \right)^2$

При этом наклон $\eta_{cr}, \lg a_{A^{z_{A^+}}} -$ и $E_{cr}, \lg a_{A^{z_{A^+}}}$ зависимостей весьма чувствителен к соотношению скоростей стадий переноса заряда и стационарной диффузионной (табл. 5.1).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда процесс СР в окрестности критического потенциала контролируется нестационарным жидко- или твердофазным массопереносом [465]. Подставляя (5.19) в (5.11) и (5.13), находим, что плотность потоков j_A^{mass} и $j_{A^{z_{A^+}}}^{\text{mass}}$ также описывается формулой типа (5.23) с параметрами

$$\bar{j}_A^{\text{mass}}(\bar{\eta}, t) = \frac{\tilde{D}^{1/2} N_A^v}{t^{1/2}} \left(1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)} \right), \quad (5.46)$$

$$\theta_A^{\text{mass}}(\bar{\eta}) = \frac{z_A F}{RT} \frac{e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)}}{\left\{ 1 - e^{-\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)} \right\}}, \quad (5.47)$$

$$\bar{j}_{A^{z_{A^+}}}^{\text{mass}}(\bar{\eta}, t) = \frac{D_{A^{z_{A^+}}}^{1/2} c_{A^{z_{A^+}}}^v V_m^{\text{sol}}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} e^{\frac{z_A F}{RT} \bar{\eta}(\bar{N}_A)}, \quad (5.48) \quad \theta_{A^{z_{A^+}}}^{\text{mass}} = \frac{z_A F}{RT}. \quad (5.49)$$

Дифференциальное уравнение (5.34) в рассматриваемом случае примет следующий вид:

$$\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\bar{j}'(\bar{\eta})}{t^{1/2}} - \frac{v_1'}{t^{1/2}} \cdot \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2(x, t)} - v_2 \cdot \frac{\partial^4 \xi(x, t)}{\partial x^4(x, t)}. \quad (5.50)$$

Здесь параметр v_2 , как и прежде, определяется соотношением (5.36), а коэффициенты

$$\bar{j}'(\bar{\eta}) = \bar{j}(\bar{\eta}, t) t^{1/2} \neq f(t), \quad (5.51) \quad v_1' = v_1 \cdot t^{1/2} \equiv \bar{j}'(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta \quad (5.52)$$

не зависят от времени. Интегральное Фурье-преобразование функции $\xi(x, t)$ производится только по координате x , поэтому наличие $t^{1/2}$ в (5.50) не осложняет построение дифференциального уравнения для поиска зависимости изображения $\bar{\xi}(\omega, \tau)$ от безразмерного времени $\tau = v_2 \omega^4 t$:

$$\frac{\partial \bar{\xi}(x, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{\theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta \cdot \omega^2} \cdot \frac{v_1'}{v_2^{1/2} \tau^{1/2}} + \left(\frac{v_1'}{v_2^{1/2} \tau^{1/2}} - 1 \right) \cdot \bar{\xi}(\omega, \tau). \quad (5.53)$$

Неопределенное интегрирование этого уравнения позволяет получить решение в следующей форме:

$$\bar{\xi}(\omega, \tau) = \text{const} + \frac{\pi^{1/2}}{\theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta \cdot \omega^2} \frac{v_1'}{v_2^{1/2}} e^{-\left(\frac{v_1'}{v_2^{1/2}} - \tau^{1/2}\right)^2} \left\{ \text{erfi} \left[\frac{v_1'}{v_2^{1/2}} - \tau^{1/2} \right] \right\}. \quad (5.54)$$

Его анализ показывает, что критическому состоянию поверхности отвечает условие $\frac{v_1'}{v_2^{1/2}} = \tau_{\text{cr}}^{1/2}$, или $\omega = \left(\frac{v_1'}{v_2 t} \right)^{1/2}$. Сопоставляя частоту ω с длиной случайной синусоидальной волны, с учетом (5.52), (5.35) и (5.36) получим выражение для среднего размера между неровностями на "критической" поверхности, т.е. при $E = E_{\text{cr}}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{2\pi}{\bar{\omega}} = 2\pi \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1/2} \equiv 2\pi \left[\frac{D_s c_s \sigma (V_m^{\text{all}})^2}{RT \cdot \bar{j}(\bar{\eta}, t_{\text{cr}}) \cdot \theta(\bar{\eta}) \cdot \Delta} \right]^{1/2}. \quad (5.55)$$

Видно, что по форме оно совпадает с (5.41), однако включает множитель $\bar{j}(\bar{\eta}, t_{\text{cr}})$, определяемый по (5.46) или (5.48). Как следствие, выражения для критического перенапряжения (5.44) и критического потенциала (5.45) с учетом (5.42) и (5.43) будут справедливы и в случае нестационарного диффузионно-кинетического режима. Не изменятся и критериальные наклоны $\eta_{\text{cr}}, a_{A^{z_{A^+}}} -$ и $E_{\text{cr}}, a_{A^{z_{A^+}}} -$ зависимостей (табл. 5.1), найденные для режимов стационарного массопереноса. В то же время соответствующие коэффициенты η' и $\Psi(N_B^v)$ (табл. 5.2) включают теперь некоторое критическое значение толщины твердофазной $\delta_{\text{all}}(t_{\text{cr}})$ или жидкофазной $\delta_{\text{sol}}(t_{\text{cr}})$ диффузионной зоны. Превышение этой толщины должно привести к снижению потока СР, контролируемого массопереносом, и последующей морфологической стабилизации поверхностного слоя.

Таким образом, развитая выше феноменологическая теория критического потенциала позволяет установить координаты переходного, критического состояния поверхностного слоя (η_{cr} и E_{cr}), отвечающие балансу сглаживающего и развивающего потоков в зависимости от диффузионно-кинетических параметров стадий переноса заряда, объемного или поверхностного массопереноса. Однако раз-

витие поверхности при $E > E_{cr}$ данная теория объясняет лишь в случае электрохимического или стационарного диффузионного контроля, когда скорость потенциостатического травления поверхности сплава поддерживается постоянной. Если же поток CP падает во времени, что наблюдается в нестационарном твердофазном или жидкофазном диффузионном режиме, модель предсказывает прекращение морфологического развития электрода вследствие увеличения δ_{all} (или δ_{sol}) и существенного снижения скорости растворения компонента А. В то же время опыт показывает, что, несмотря на контроль CP сплава стадией нестационарного массопереноса, поверхностный слой электрода существенно развивается. Объяснить это можно тем, что предложенная теория критического потенциала развития поверхности А,В-сплава не принимает во внимание процессы фазовых превращений с участием электроположительного компонента В, которые, как показано в главе 6, вызывают дополнительное увеличение потока CP . Тем не менее, данная теория позволяет корректно оценить природу контролирующей стадии CP по концентрационным зависимостям критических параметров.

5.3. Кинетика селективного растворения сплавов в критическом состоянии поверхностного слоя

Условием достижения критического состояния поверхности (5.41) и (5.55) отвечает потенциал E_{cr} , превышение которого приводит к росту средней высоты неровностей и эволюции поверхностного профиля. Как следствие, при $E > E_{cr}$ увеличивается истинная площадь межфазной границы сплав/раствор, а потому будет возрастать сила тока I_A анодного селективного растворения. Соответственно будет расти плотность тока $i_A = I_A/S_0$, рассчитанная на единицу исходной геометрической площади электрода S_0 . Это находит отражение в форме анодных поляризационных кривых, на которых критическому состоянию поверхности сплава отвечает точка перегиба i_A, E -зависимости. Потенциал E_{cr} , соответствующий такому состоянию для серебряно-золотых (рис. 5.11), медно-золотых (рис. 5.12), а также серебряно-палладиевых (рис. 5.13) гомогенных сплавов, построенных на основе электроотрицательного компонента ($N_B^v < N_B^{Tamm}$) и селективно раство-

ряющихся в подкисленных некомплексообразующих нитратных или сульфатных растворах, определяли в [489-491] графическим методом. Считали, что критическому потенциалу отвечает абсцисса точки пересечения касательных к линейным участкам i_A, E -кривой, регистрируемым при $E < E_{cr}$ и $E > E_{cr}$.

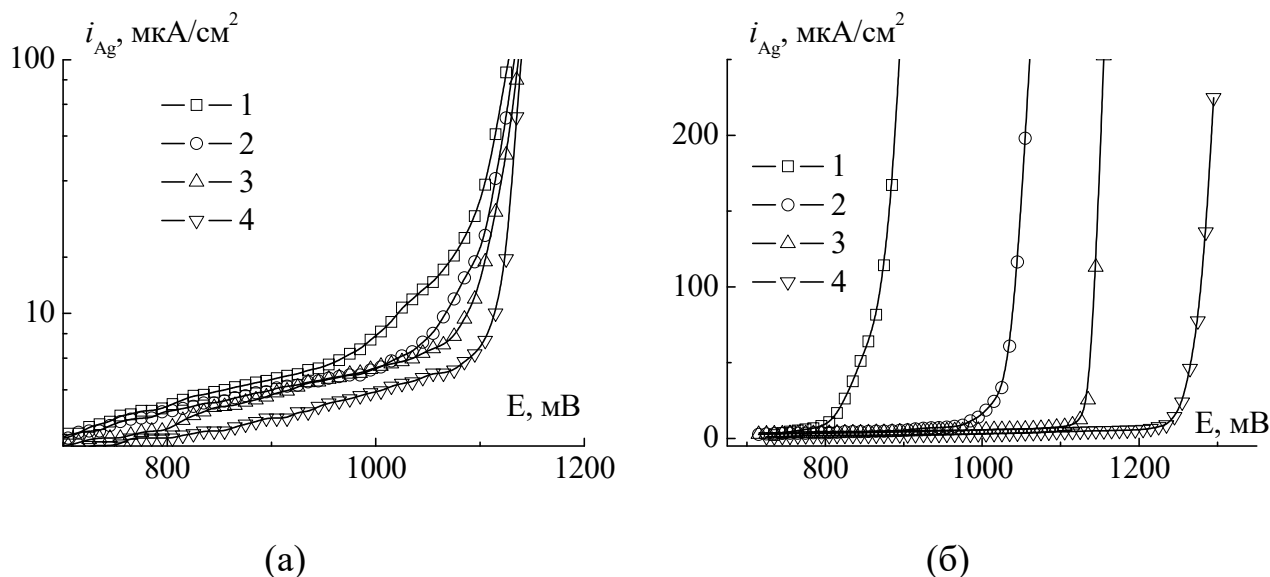


Рис. 5.11. Анодные вольтамперограммы (а) - сплава Ag20Au в $(0.099-x)$ М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + x М AgNO₃ при $x = 0$ (1); 0.0001 (2); 0.001 (3); 0.005 (4); (б) - Ag,Au-сплавов с атомной долей золота 0.10 (1); 0.15 (2); 0.25 (3); 0.35 (4) в 0.089 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.01 М AgNO₃; $v = 1$ мВ/с

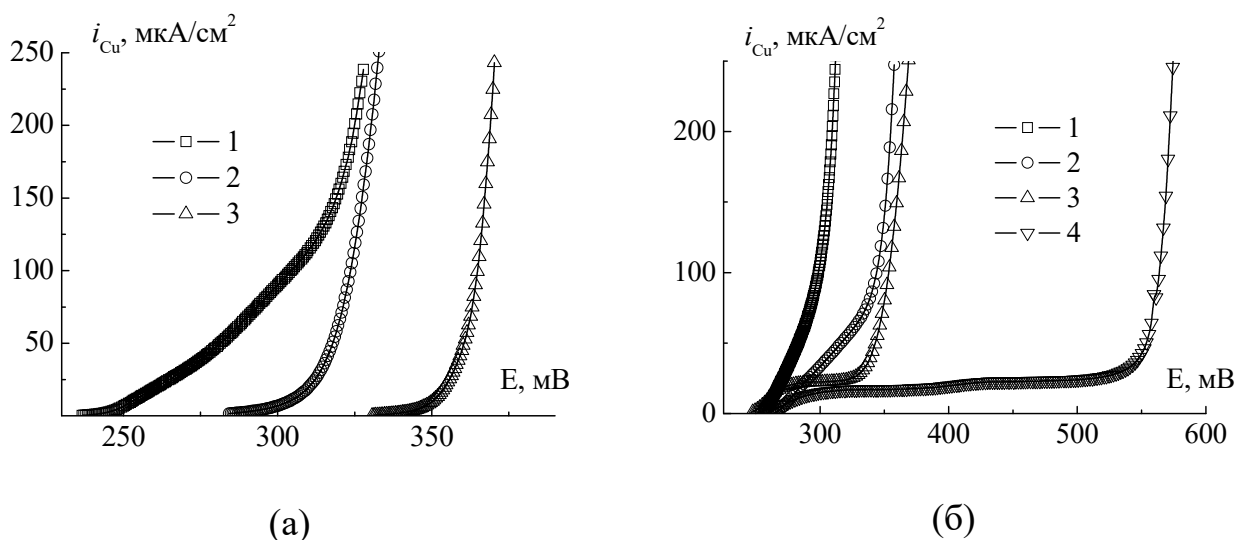


Рис. 5.12. Анодные вольтамперограммы (а) - сплава Cu4Au в $(0.0495-x)$ М Na₂SO₄ + 0.0005 М H₂SO₄ + x М CuSO₄ при $x = 0.0005$ (1); 0.01 (2); 0.05 (3); (б) - меди (1) и Cu,Au-сплавов с атомной долей золота 0.04 (2); 0.10 (3); 0.15 (4) в $(0.0495-x)$ М Na₂SO₄ + 0.0005 М H₂SO₄ + 0.01 М CuSO₄; $v = 0.5$ мВ/с

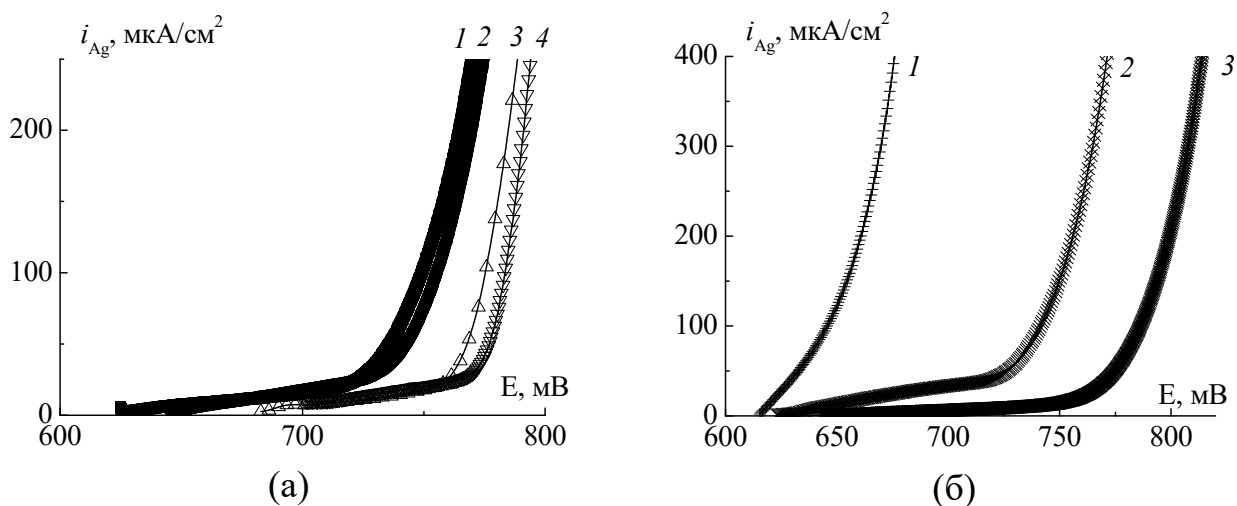


Рис. 5.13. Анодные вольтамперограммы (а) - сплава Ag_4Pd в $(0.099-x)$ М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + x$ М AgNO_3 при $x = 0.0005$ (1); 0.001 (2); 0.005 (3); 0.010 (4); (б) – серебра (1) и Ag,Pd -сплавов с атомной долей палладия 0.04 (2); 0.08 (3) в $(0.099-x)$ М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + x$ М AgNO_3 ; $v = 0.5$ мВ/с

Проанализируем зависимость критического потенциала и критического перенапряжения от химического состава, а также концентрации твердого и водного растворов. Рассмотрим влияние атомной доли благородного компонента, легирования сплава, добавления поверхностно-активного вещества (ПАВ) в раствор, а также изменения активности ионов Ag^+ и Cu^{2+} в растворе на значение E_{cr} и η_{cr} , и сопоставим найденные закономерности с выводами развитой выше феноменологической теории возникновения критического потенциала.

С ростом концентрации электроположительного компонента в сплаве оба критических параметра увеличиваются (табл. 5.3). Согласно соотношениям (5.44) и (5.45), влияние N_{B}^{v} на E_{cr} и η_{cr} является достаточно сложным. Действительно, атомная доля благородного компонента одновременно входит в η' , $\Psi(N_{\text{B}}^{\text{v}})$ и $\frac{2\Delta}{\ell} \cdot \left(\frac{N_{\text{B}}^{\text{v}}}{2 - N_{\text{B}}^{\text{v}}} \right)$, причем характер влияния N_{B}^{v} на каждую из этих составляющих различный. Вероятно, наибольший вклад в вариацию того или иного критического параметра будут вносить сугубо концентрационные слагаемые $\Psi(N_{\text{B}}^{\text{v}})$ и

$\frac{2\Delta}{\ell} \cdot \left(\frac{N_B^v}{2 - N_B^v} \right)$. Вялая зависимость параметра η' от атомной доли электроположи-

тельного металла дополнительно нивелируется логарифмической функцией.

Таблица 5.3

Критические потенциал, мВ (числитель) и перенапряжение, мВ (знаменатель) гомогенных металлических Au- и Pd-содержащих сплавов с серебром и медью при различном объемном содержании золота или палладия в растворах с $c_{Ag^+}^v = c_{Cu^{2+}}^v = 0.01 \text{ M}$

N_B^v	Сплавная система		
	Cu-Au	Ag-Pd	Ag-Au
0.04	316 / 40	745 / 122	–
0.05	–	–	790 / 175
0.08	–	800 / 157	–
0.10	–	–	820 / 180
0.15	621 / 304	870 / 260	1013 / 363
0.20	694 / 387	–	1045 / 410

Параметр $\Psi(N_B^v)$ в (5.44) и (5.45) достаточно чувствителен к природе лимитирующей стадии СР сплава (табл. 5.2). Исходя из этого, можно предположить, что характер кинетических затруднений процесса СР в околоскритической области потенциалов можно установить путем регрессионного анализа нормированных концентрационных η_{cr}, N_B^v -зависимостей в форме (5.44). Такие зависимости перестраивали при условии $a_{AZA^+} = \text{const}$ в координатах, критериальных для электрохимической (полагая $\beta = 0.5$) или диффузионной кинетики (рис. 5.14).

Судя по коэффициентам регрессии R^2 , более удовлетворительное спрямление концентрационных зависимостей критических параметров Ag,Au-сплавов имеет место в случаях твердофазно- и жидкофазно-диффузионного контроля (табл. 5.4). Предположение о замедленном течении стадии перехода заряда, напротив, заметно снижает достоверность аппроксимации.

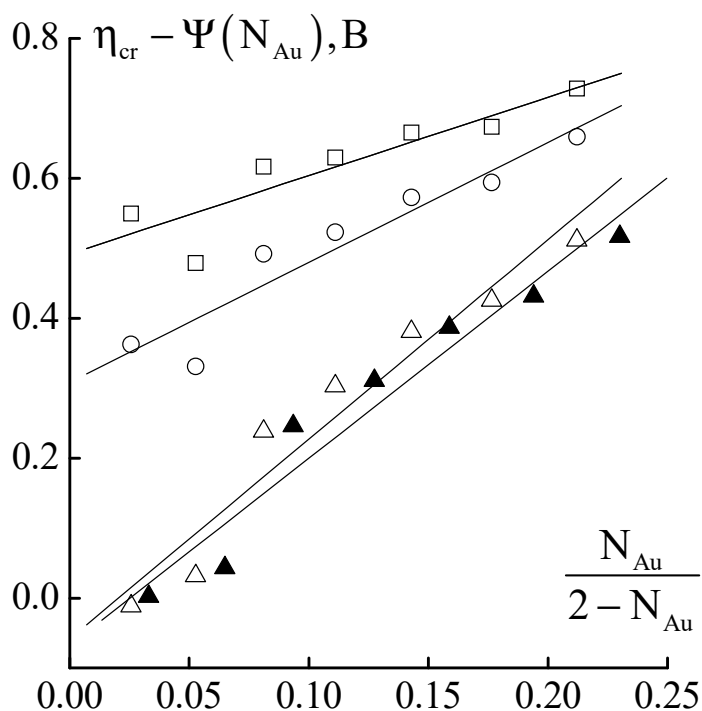


Рис. 5.14. Концентрационные η_{cr}, N_{Au} -зависимости для Ag,Au-сплавов в 0.098 М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + 0.001$ М AgNO_3 в координатах, критериальных для электрохимической (\square), жидкофазно-диффузионной (\circ) и твердофазно-диффузионной ($\triangle, \blacktriangle$) кинетики без учета ($\square, \circ, \triangle$) и с учетом (\blacktriangle) поверхностной сегрегации золота

Таблица 5.4

Параметры регрессионного анализа концентрационных η_{cr}, N_{Au} -зависимостей для Ag,Au-сплавов в $(0.099-x)$ М $\text{NaNO}_3 + 0.001$ М $\text{HNO}_3 + x$ М AgNO_3 , перестроенных в критериальных координатах (R^2 – коэффициент корреляции). Числитель – без учета, знаменатель – с учетом поверхностной сегрегации золота

x	Контролирующая стадия								
	Перенос заряда			Диффузия ионов в растворе			Диффузия атомов в сплаве		
	$\Delta \cdot 10^{10}$, В·м	σ , Дж/м ²	R^2	$\Delta \cdot 10^{10}$, В·м	σ , Дж/м ²	R^2	$\Delta \cdot 10^{10}$, В·м	σ , Дж/м ²	R^2
10^{-4}	-1.60	1.54	0.8158	-2.53	2.44	0.9069	-4.17	4.02	0.9376
	-1.64	1.58	0.8247	-2.47	2.38	0.9076	-3.91	3.77	0.9416
10^{-3}	-1.54	1.49	0.7998	-2.47	2.38	0.9079	-4.10	3.96	0.9434
	-1.57	1.52	0.8106	-2.41	2.33	0.9075	-3.85	3.72	0.9464
$5 \cdot 10^{-3}$	-1.63	1.57	0.8400	-2.56	2.47	0.9273	-4.19	4.04	0.9529
	-1.66	1.60	0.8468	-2.49	2.40	0.9261	-3.93	3.79	0.9558
10^{-2}	-1.57	1.52	0.8567	-2.50	2.41	0.9317	-4.13	3.99	0.9506
	-1.61	1.55	0.8638	-2.44	2.35	0.9320	-3.88	3.74	0.9548

Учет предполяризационной равновесной твердофазной адсорбции золота на поверхности Ag,Au-сплавов по (3.4) несколько улучшает качество прямолинейной аппроксимации: коэффициент R^2 увеличивается (табл. 5.4); однако такой учет не сказывается на выводе о кинетической ситуации в целом. Более заметно влияние поверхностной сегрегации золота в Ag,Au-сплавах на параметр Δ , найденный по наклону концентрационных зависимостей. Как и следовало ожидать, величина Δ практически не меняется с концентрацией ионов в растворе (табл. 5.4). С другой стороны, она зависит от природы контролирующей стадии.

Принципиальным является то обстоятельство, что зная Δ , по (5.20) можно оценить удельную поверхностную энергию σ твердого сплава. Действительно, вблизи критического потенциала поверхность электрода характеризуется достаточно малой кривизной, поэтому производная $\left. \frac{\partial \eta(x, N_A)}{\partial \kappa(x, t)} \right|_{N_A = \bar{N}_A} \approx 0$, а параметр

$$\Delta = -\sigma V_m^{\text{all}} / z_A F. \quad (5.56)$$

Расчет σ для систем Ag-Au при 298 К проведен по (5.56) в предположении, что удельная поверхностная энергия сплавов не зависит от их состава (табл. 5.4). В пользу такого предположения свидетельствует близость значений σ компонентов при предплавильных температурах: 0.8 Дж/м² – для серебра при 1243 К и 1.2 Дж/м² – для золота при 1073 К [492]. Отметим, что полученные для сплавов значения σ сопоставимы по порядку величины, но превышают (как и следовало ожидать) поверхностное натяжение чистых металлов, найденное при более высоких температурах.

Роль легирования сплава в значении критического потенциала развития поверхности выявлена на примере Ag,Au-системы. Изменение объемного химического состава за счет введения микродобавок никеля, титана и кремния в сплав Ag15Au приводит к небольшому росту E_{cr} (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Влияние легирующей добавки (0.5 ат. %) на критический потенциал сплава Ag15Au в 0.098 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃

Легирующий компонент	–	Ni	Si	Ti
E_{cr} , мВ	925	935	945	930

Атомная доля золота в сплаве при этом практически не изменяется, а потому эффект микролегирования, прежде всего, сказывается в значении η' в формулах (5.44) и (5.45). Согласно данным табл. 5.2, изменение объемного состава Ag,Au-сплава в значении η' может проявляться, в том числе, через такие диффузионно-кинетические характеристики, как коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов D_s , их поверхностная концентрация c_s , а также коэффициент взаимной диффузии \tilde{D} . Резонно предположить, что добавление в сплав элементов, легко окисляющихся в области потенциалов анодного растворения Ag,Au-сплава, и формирование соответствующих поверхностных оксидов частично блокирует как поверхностно-, так и объемно-диффузионный транспорт в твердой фазе. В итоге η' , η_{cr} и E_{cr} будут меняться слабо.

Намного более значительные изменения в значениях E_{cr} и η_{cr} наблюдаются при варьировании химического состава сплава. Сравним вначале системы Ag-Au и Ag-Pd, растворение которых протекает при условии $a_{Ag^+} = const$, а потому сдвиг критического потенциала обусловлен исключительно переходом от Au к Pd, выступающих в качестве электроположительного компонента. Согласно данным табл. 5.3, а также рис. 5.15, замена золота на палладий в сплавах с близким содержанием серебра вызывает заметное снижение как E_{cr} , так и η_{cr} , причем отмеченная тенденция не зависит от активности ионов Ag^+ в растворе.

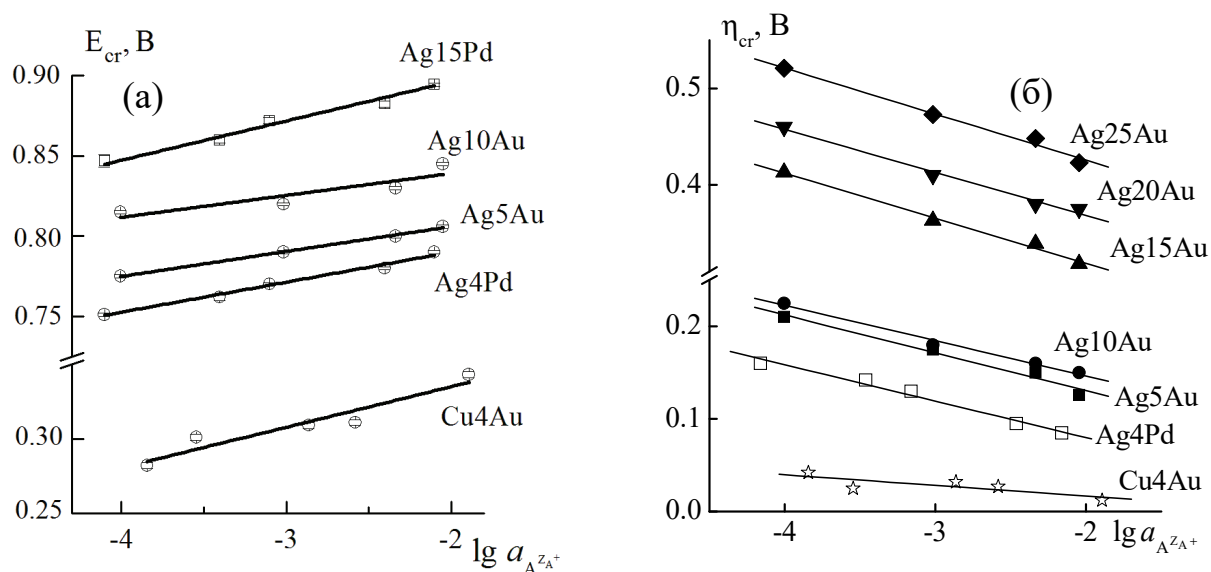


Рис. 5.15. Зависимость критического потенциала (а) и критического перенапряжения (б) сплавов от активности катионов растворяющегося металла

Учитывая, что соблюдены условия $a_{\text{Ag}^+} = \text{const}$ и $N_{\text{B}}^{\text{v}} \approx \text{const}$, согласно (5.45) можно заключить, что наблюдаемые изменения обусловлены только сдвигом параметра η' . По всей видимости, такой сдвиг вызван, главным образом, одновременной, но антибатной вариацией диффузионно-кинетических параметров D_{S} , c_{S} и \tilde{D} . Действительно, природа электроотрицательного компонента не меняется, а потому $\bar{k}; \bar{k} \approx \text{const}$; по этой же причине не будут меняться и D_{Ag^+} , $f_{\text{A}^{\text{zA}^+}}^{\text{v}}$.

Рассмотрим теперь системы Ag-Au и Cu-Au, различающиеся природой электроотрицательного компонента. Критические параметры Cu,Au-сплавов намного ниже, что, прежде всего, обусловлено уменьшением стандартного электродного потенциала в (5.45). Кроме того, за счет изменения D_{S} , c_{S} и \tilde{D} , а также увеличения зарядового числа ($z_{\text{Cu}} = 2$) снижается и параметр η' , отсюда – разблагораживание η_{cr} . В немалой степени этому способствует то, что коэффициенты взаимодиффузии с Cu,Au-сплавах на 2-3 порядка величины выше, чем в Ag,Au-сплавах (табл. 4.5 и 4.9).

Проанализируем роль состава водного раствора в значениях критических параметров. Добавление ПАВ (бензойной, капроновой, валериановой кислот) в раствор электролита, как и микролегирование сплава, увеличивает критический потенциал Ag,Au- и Cu,Au-сплавов (табл. 5.6). Отметим, что эффект увеличения E_{cr} при введении поверхностно-активных веществ в раствор наблюдали и ранее при CP сплавов систем Cu-Au и Cu-Pd в присутствии 1,2,3-бензотриазола и β -нафтола [127].

Таблица 5.6

Влияние добавки 0.001 М ПАВ на критический потенциал E_{cr} (мВ) Ag,Au- и Cu,Au-сплавов

Сплав	Поверхностно-активное вещество			
	–	капроновая кислота	бензойная кислота	валериановая кислота
Cu4Au	328	–	345	344
Cu10Au	355	–	385	394
Cu15Au	584	–	604	594
Cu20Au	764	–	804	794
Ag10Au	820	835	830	840

По всей видимости, адсорбция таких веществ на поверхности сплава приводит к снижению как параметров поверхностно-диффузионного (D_s, c_s), так и объемно-диффузионного твердофазного массопереноса (\tilde{D}), но в различной степени. Как следствие, увеличивается параметр η' в (5.44) и (5.45), а в итоге затрудняется достижение критического состояния поверхности селективно растворяющихся сплавов.

Зависимости E_{cr} и η_{cr} от активности потенциалопределяющих катионов линейны в полулогарифмических координатах (рис. 5.15), как то и предсказывают уравнения (5.44) и (5.45). Наклон $\eta_{cr}, \lg a_{A^{zA+}}$ - и $E_{cr}, \lg a_{A^{zA+}}$ -характеристик, полученных внутри одной сплавной системы, практически не зависит от химического состава сплава (табл. 5.7), но несистематично меняется при варьировании природы компонентов; средние значения наклонов приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.7

Роль состава Ag,Au-сплава
в значении наклона $E_{cr}, \lg a_{Ag^+}$ - и $\eta_{cr}, \lg a_{Ag^+}$ -зависимости

N_{Au}^V , ат. %	$dE_{cr}/d \lg a_{Ag^+} \Big _{N_B^V=const}$, В	$d\eta_{cr}/d \lg a_{Ag^+} \Big _{N_B^V=const}$, В
5	0.015±0.001	-0.041±0.004
10	0.014±0.003	-0.038±0.003
15	0.014±0.002	-0.047±0.003
20	0.016±0.003	-0.045±0.003
25	0.011±0.001	-0.048±0.004
30	0.009±0.002	-0.045±0.004
35	0.014±0.002	-0.039±0.003

Таблица 5.8

Наклоны экспериментальных полулогарифмических зависимостей критического потенциала и критического перенапряжения от активности ионов растворяющегося металла (В), усредненные по составу

Наклон	Сплавная система		
	Ag-Au	Cu-Au	Ag-Pd
$dE_{cr}/d \lg a_{Ag^+} \Big _{N_B^V=const}$	0.014±0.002	0.027±0.007	0.021±0.004
$-d\eta_{cr}/d \lg a_{Ag^+} \Big _{N_B^V=const}$	0.043±0.004	0.011±0.003	0.039±0.004

Сопоставление этих наклонов с теоретическими данными (табл. 5.1) свидетельствует о том, что кинетика СР изучаемых сплавов в окрестности критического потенциала не определяется в чистом виде ни стадией разряда/ионизации, ни стадией диффузии ионов, для которых при 298 К параметры $dE_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}} = 0$ и $d\eta_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}} = -0.059/z_A$ В. То же касается и режима смешанной электрохимически-жидкофазно-диффузионной кинетики. Не контролирует процесс СР сплава при $E \cong E_{cr}$ и твердофазная взаимодиффузия, так как в этом случае $d\eta_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}} = 0$, а $dE_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}} = 0.059/z_A$.

Вероятно, следует говорить о смешанно-кинетическом контроле СР стадиями перехода заряда и диффузии в сплаве, или же о затруднениях сопряженного жидкофазно-твердофазного массопереноса. В то же время с уверенностью можно утверждать: при $E \cong E_{cr}$ кинетика избирательного растворения Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов в значительной мере осложнена атомарным переносом в твердой фазе.

5.4. Выводы к главе 5

1. С привлечением микроскопических и электрохимических методов исследования шероховатости твердой фазы подтвержден эффект развития поверхности при достижении критических значений потенциала и заряда в ходе СР серебра из Ag,Pd- и Ag,Au-сплавов. Показано, что фактор шероховатости их поверхности линейно увеличивается во времени, что косвенно подтверждает объемно-диффузионный характер кинетических ограничений процесса СР.

2. Определены критические потенциалы, перенапряжения и заряды развития поверхности сплавов систем Cu-Au – в кислых сульфатных, Ag-Au и Ag-Pd – в кислых нитратных водных растворах с разным содержанием ионов Cu^{2+} и Ag^+ . Обнаружено, что с ростом мольной доли палладия и золота процесс СР сплавов замедляется, так как критические параметры заметно возрастают. В отличие от E_{cr} и η_{cr} , критический заряд является параметром, инвариантным к условиям селективного растворения.

3. Получены выражения для критического перенапряжения и критического потенциала развития поверхности бинарного А,В-сплава, принимающие во внимание различную природу кинетических ограничений селективного анодного растворения при потенциалах, превышающих критический. Показано, что анализ зависимости E_{cr} и η_{cr} от концентрации ионов A^{Z_A+} электроотрицательного компонента А позволяет выявить характер кинетических затруднений анодного процесса.

4. Сопоставлением опытных концентрационных зависимостей критического потенциала и критического перенапряжения с теоретическими выражениями установлено, что кинетика СР Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов в околоскритической области потенциалов является смешанной, при этом заметную роль играют затруднения твердофазного атомарного транспорта.

ГЛАВА 6

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННОГО СПЛАВА

В главе описываются процессы фазовых превращений в поверхностном слое гомогенных металлических сплавов при селективном растворении. Устанавливаются кинетические закономерности и механизм рекристаллизации благородного металла – золота и палладия – в ходе избирательного растворения сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd при закритических анодных потенциалах.

6.1. Парциальная скорость нуклеационного фазового перехода

Электрохимическое участие благородного компонента А,В-сплава в процессе истинно селективного анодного растворения исключено, так как ионизации подвергается лишь электроотрицательный компонент (рис. 6.1).

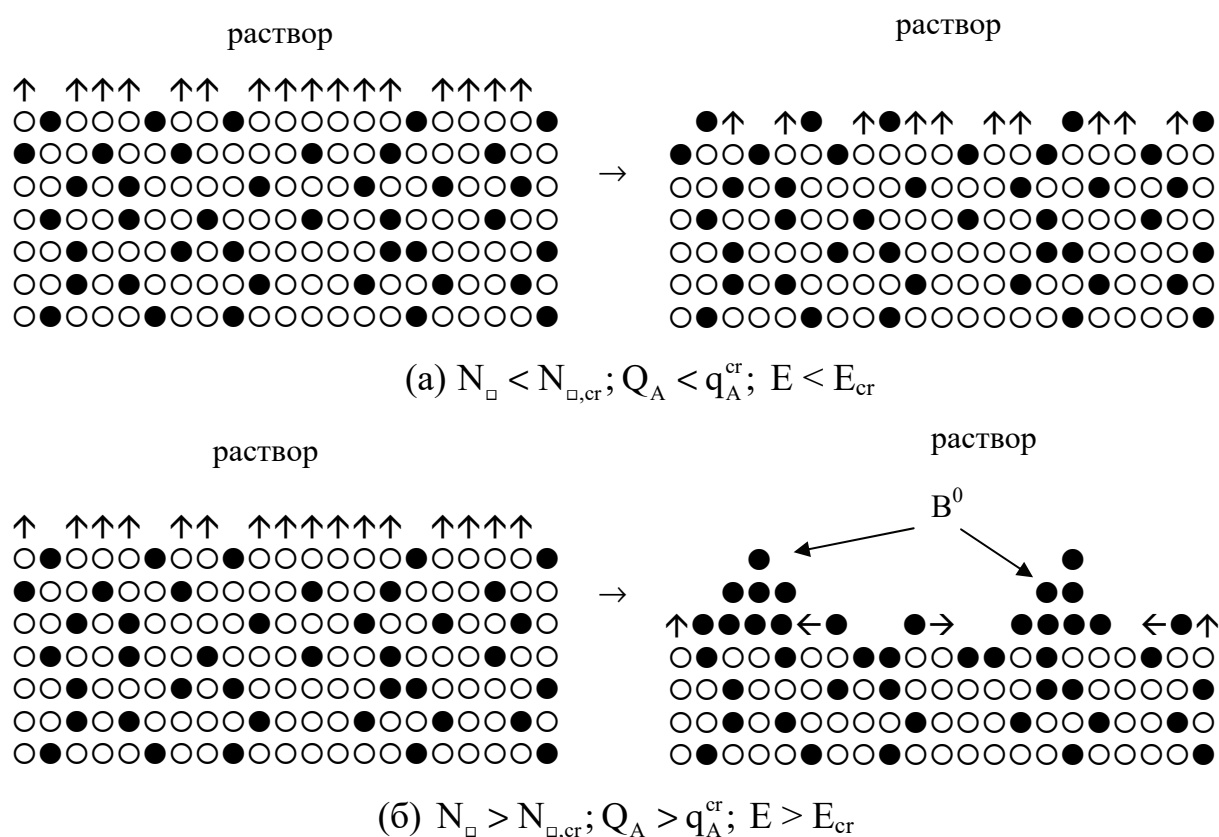
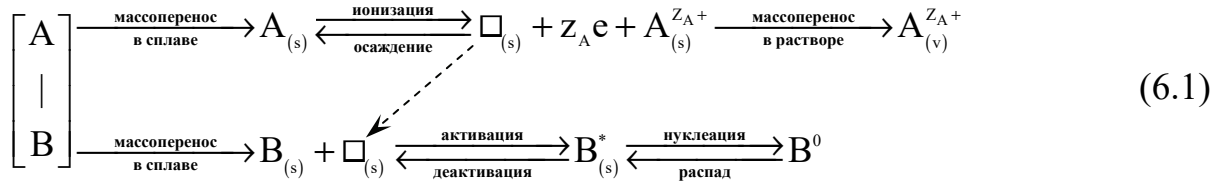


Рис. 6.1. Изменения в морфологии поверхности А,В-сплава (○ - компонент А; ● - компонент В) в ходе СР при параметрах ниже (а) и выше (б) критических

В то же время металл В не является пассивным компонентом, ибо его атомы участвуют в процессах поверхностной и объемной взаимной диффузии в неравновесном поверхностном слое сплава, формирования твердофазной диффузионной зоны и смещения межфазной границы сплав/раствор. Сегрегационный эффект, вызванный, к примеру, склонностью более гидрофильного компонента В к твердофазной адсорбции, в определенной степени влияет на скорость анодного процесса, так как приводит к изменению поверхностной концентрации электроотрицательного компонента. Наконец, важную роль электроположительный компонент играет и в формировании микрорельефа электродной поверхности. Так, согласно феноменологической теории возникновения критического потенциала (Глава 5), именно поверхностная диффузия ад-атомов В обеспечивает перенос вещества в области с отрицательной кривизной, т.е. выемки, формирующиеся в ходе СР электроотрицательного металла. Движущей силой такого сглаживающего массопереноса является стремление системы к снижению свободной энергии за счет уменьшения площади межфазной поверхности. Таким образом, при докритических потенциалах и в окрестности E_{cr} поверхностная диффузия В способствует поддержанию морфологической устойчивости поверхностного слоя А,В-сплава.

При превышении критического потенциала становится термодинамически возможной необратимая фазовая перегруппировка, т.е. рекристаллизация ад-атомов компонента В в собственную высокоразвитую фазу V^0 (рис. 6.1б). Такому процессу способствует уже повышенный химический потенциал структурно-разупорядоченной фазы V^* , формирующейся в ходе избирательного растворения металла А и насыщения поверхностного слоя А,В-сплава сверхравновесными дефектами.

Кинетическое описание процесса рекристаллизации осуществлено [493] в рамках формально-кинетического подхода. Учитывали, что при $Q_A > q_A^{cr}$, $E > E_{cr}$ в схему анодного процесса вовлекаются не только стадии объемного взаимно-диффузионного твердофазного транспорта компонентов А и В, жидкофазной диффузии ионов A^{Z_A+} , но и фазовый переход $V^* \rightarrow V^0$:



Предполагая, что формирование и рост высокоразвитой фазы B^* протекает по механизму гетерогенной нуклеации и массовой рекристаллизации [339,343], можно записать полную систему уравнений материального баланса:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dn_A}{dt} \Big|_s &= \iint_s \left[\frac{j_A^{\text{mass}}}{V_m^{\text{all}}} + \frac{j_{A^{Z_A+}}^{\text{dep}}}{V_m^{\text{sol}}} - \frac{j_{A^{Z_A+}}^{\text{ioniz}}}{V_m^{\text{all}}} \right] dS, \\
 \frac{dn_{A^{Z_A+}}}{dt} \Big|_s &= \iint_s \left[\frac{j_{A^{Z_A+}}^{\text{ioniz}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{A^{Z_A+}}^{\text{dep}}}{V_m^{\text{sol}}} - \frac{j_{A^{Z_A+}}^{\text{mass}}}{V_m^{\text{sol}}} \right] dS, \\
 \frac{dn_B}{dt} \Big|_s &= \iint_s \left[\frac{j_B^{\text{mass}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{deact}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_B^{\text{act}}}{V_m^{\text{all}}} \right] dS, \\
 \frac{dn_{B^*}}{dt} \Big|_s &= \iint_s \left[\frac{j_B^{\text{act}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{deact}}}{V_m^{\text{all}}} + \frac{j_{B^0}^{\text{dec}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{nucl}}}{V_m^{\text{all}}} \right] dS, \\
 \frac{dn_{B^0}}{dt} \Big|_s &= \iint_s \left[\frac{j_{B^*}^{\text{nucl}}}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^0}^{\text{dec}}}{V_m^{\text{all}}} \right] dS.
 \end{aligned}
 \quad (6.2)$$

Здесь n_i – число молей i -го участника процесса, j – плотность потока (см/с). Верхний индекс "mass" отвечает массопереносу атомов А и В в твердой фазе сплава, а также ионов A^{Z_A+} в растворе электролита; индексы "ioniz" и "dep" обозначают ионизацию А и обратное осаждение ионов A^{Z_A+} ; индексы "act" и "deact" отвечают активации/деактивации поверхностных атомов $B_{(s)}$ с образованием $B_{(s)}^*$ из-за сопряжения стадий схемы (6.1) по вакансиям; индексы "nucl" и "dec" соответствуют процессам формирования зародышей фазы В критического размера и их возможному распаду. Отметим, что вакансии, не будучи материальными частицами, в системе уравнений (6.2) не фигурируют. Знак "минус" в левой части первого уравнения в (6.2) учитывает, что во времени имеет место снижение поверхностной концентрации А из-за ионизации, однако общий поток по данному компоненту должен быть, по физическому смыслу, положителен.

Суммируя уравнения в (6.2), получим:

$$\sum \frac{dn_i}{dt} = \iint_s \left[\frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} + \frac{j_B^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{sol}}} \right] dS. \quad (6.3)$$

В равновесном состоянии системы поток вещества отсутствует: $j_A^{\text{mass}}|_s = 0$; $j_B^{\text{mass}}|_s = 0$ и $j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{mass}}|_s = 0$, значит $\sum dn_i/dt = 0$, т.е. $n_i = \text{const}$. При этом $n_A|_s = \text{const} \neq 0$ и $n_B|_s = \text{const} \neq 0$, но следует принять, что $n_{B^*}|_s = 0$ и $n_{B^0}|_s = 0$, ибо без СР фазовые превращения предполагаются отсутствующими.

В стационарном состоянии по-прежнему $\sum dn_i/dt = 0$, однако это условие достигается уже за счет баланса массопотоков по компоненту А:

$$\frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} = \frac{j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{sol}}}, \quad (6.4)$$

поскольку в данном случае $j_B^{\text{mass}}|_s = 0$.

Будем считать, что в условиях закритической анодной поляризации смещение потенциала электрода от равновесного настолько велико, что можно пренебречь обратным потоком $j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{dep}}|_s$ и распадом возникающей фазы В, т.е. считать $j_{B^0}^{\text{dec}}|_s = 0$. Важно, что при этом поток $j_{B^*}^{\text{deact}}|_s$ может быть и отличен от нуля, качественно отражая наличие процессов ассимиляции сверхравновесных вакансий стоками, вероятность которых и при $E > E_{\text{cr}}$ не равна нулю. Однако по-прежнему $j_B^{\text{mass}}|_s = 0$, поскольку предполагается, что в условиях СР компонент остается В стабилен. Система (6.2) с учетом сделанных упрощений принимает следующий вид:

$$-\frac{dn_A}{dt}|_s = \iint_s \left[\frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{ioniz}}|_s}{V_m^{\text{all}}} \right] dS,$$

$$\frac{dn_{A^{Z_{A^+}}}}{dt}|_s = \iint_s \left[\frac{j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{ioniz}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{A^{Z_{A^+}}}^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{sol}}} \right] dS,$$

$$\left. \frac{dn_B}{dt} \right|_s = \iint_s \left[\frac{j_{B^*}^{\text{deact}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_B^{\text{act}}|_s}{V_m^{\text{all}}} \right] dS, \quad (6.5)$$

$$\left. \frac{dn_{B^*}}{dt} \right|_s = \iint_s \left[\frac{j_B^{\text{act}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{deact}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{nucl}}|_s}{V_m^{\text{all}}} \right] dS,$$

$$\left. \frac{dn_{B^0}}{dt} \right|_s = \iint_s \frac{j_{B^*}^{\text{nucl}}|_s}{V_m^{\text{all}}} dS.$$

Несложно убедиться, суммируя уравнения системы (6.5), что в стационарном состоянии по-прежнему выполняется условие (6.4).

Парциальный фарадеевский ток растворения компонента А из А,В-сплава независимо от природы контролирующей стадии процесса, описываемого схемой (6.1), определяется интегральным потоком ионизации:

$$I_A(t) = \frac{z_A F}{V_m^{\text{all}}} \iint_s j_{A^{z_A^+}}^{\text{ioniz}}|_s dS. \quad (6.6)$$

Согласно (6.5) $\iint_s (j_{A^{z_A^+}}^{\text{ioniz}}|_s / V_m^{\text{all}}) dS = \iint_s (j_A^{\text{mass}}|_s / V_m^{\text{all}}) dS + dn_A/dt|_s$, а потому сила тока равна

$$I_A(t) = z_A F \left[\iint_s (j_A^{\text{mass}}|_s / V_m^{\text{all}}) dS + dn_A/dt|_s \right]. \quad (6.6a)$$

Далее используем равенство $dn_A/dt|_s = -dn_B/dt|_s$, которое можно получить из условия постоянства числа узлов кристаллической решетки (3.2) в трехкомпонентной системе А–В–□. Переходя в нем к числу молей и дифференцируя полученное выражение по времени, получим:

$$\begin{aligned} I_A(t) &= z_A F \left[\iint_s \frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} dS - \left. \frac{dn_B}{dt} \right|_s \right] = z_A F \cdot \iint_s \left[\frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} + \frac{j_B^{\text{act}}|_s}{V_m^{\text{all}}} - \frac{j_{B^*}^{\text{deact}}|_s}{V_m^{\text{all}}} \right] \cdot dS = \\ &= z_A F \cdot \left[\iint_s \left(\frac{j_A^{\text{mass}}|_s}{V_m^{\text{all}}} + \frac{j_{B^*}^{\text{nucl}}|_s}{V_m^{\text{all}}} \right) \cdot dS + \left. \frac{dn_{B^*}}{dt} \right|_s \right]. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Привлекая дополнительно условие квазистационарности процесса СР по интермедиатам – ад-атомам $B_{(s)}^*$, согласно которому $dn_{B^*}/dt|_s = 0$, получим:

$$I_A(t) = \frac{z_A F}{V_m^{\text{all}}} \iint_s j_A^{\text{mass}}|_s dS + \frac{z_A F}{V_m^{\text{all}}} \iint_s j_{B^*}^{\text{nucl}}|_s dS = I_A^{\text{mass}}(t) + I_B^{\text{nucl}}(t). \quad (6.8)$$

Плотность анодного тока представляет отношение $I_A(t)$ к истинной площади поверхности электрода $S(t) = S_0 \cdot f_r(t)$:

$$i_A(t) = \frac{I_A^{\text{mass}}(t)}{S_0 f_r(t)} + \frac{I_B^{\text{nucl}}(t)}{S_0 f_r(t)} = i_A^{\text{mass}}(t) + i_B^{\text{nucl}}(t). \quad (6.9)$$

В начальный период процесса фазообразования морфологические изменения поверхности невелики ($f_r(t) \approx 1$), и площадь электрода практически не отличается от исходной $S(t) \approx S_0 = S_g f_{r,0}$, поэтому

$$i_A^{\text{mass}}(t) \approx I_A^{\text{mass}}(t)/S_g f_{r,0}, \quad i_B^{\text{nucl}}(t) \approx I_B^{\text{nucl}}(t)/S_g f_{r,0}. \quad (6.10)$$

Примем во внимание, что процесс фазового превращения $B^* \rightarrow B^0$ начинается не мгновенно при включении потенциостатической поляризации. Действительно, на достижение критической степени дефектности поверхностного слоя, отвечающей пропусканию критического электрического заряда, требуется определенное время t_{cr} , которое зависит, в том числе, от химического состава сплава и электродного потенциала. Как следствие, фиксируемая на опыте общая плотность тока равна:

$$i_A(t) = \begin{cases} i_A^{\text{mass}}(t), & \text{если } t \leq t_{\text{cr}}; \\ i_A^{\text{mass}}(t) + i_B^{\text{nucl}}(t), & \text{если } t > t_{\text{cr}}. \end{cases} \quad (6.11)$$

Заметим, что $i_B^{\text{nucl}}(t)$ отнюдь не связана с парциальным фарадеевским током электродной реакции с участием В. Она определяется дополнительным вкладом в ток ионизации А, обусловленным протеканием процесса ФП.

В работе [494] предложен алгоритм поиска парциальной плотности тока $i_B^{\text{nucl}}(t)$ по экспериментальным данным. Предполагали, что сила тока $I_A^{\text{mass}}(t)$ удовлетворяет обобщенному модифицированному уравнению Коттреля (3.77) не

только при $E < E_{cr}$, но какое-то время и при закритических условиях анодной поляризации. Учитывали, что отношение $\phi'_{IV}(t)/t^{1/2}$ можно представить в виде множителя t^{-m} , где феноменологический показатель m зависит от состава сплава, природы компонентов и электродного потенциала [126]. Отклонение m от коттрелевого значения $1/2$ определяется как эффектом релаксации вакансионной подсистемы, вызывающим появление потока деактивации $j_{B^*}^{deact}$ ад-атомов B^* в брутто-процессе (6.1), так и вкладом путей ускоренной диффузии в поликристаллическом сплаве. Таким образом, в обобщенной форме плотность тока растворения А, обусловленного массопереносом, можно записать как

$$i_A^{mass}(t) = \text{const} \cdot t^{-m}. \quad (6.12)$$

Согласно (6.11) и (6.12) на хроноамперограмме А,В-сплава, полученной при $E > E_{cr}$ и перестроенной в двойных логарифмических координатах, при $t \leq t_{cr}$ можно выделить линейный участок спада тока (рис. 6.2) с наклоном $d \lg i_A / d \lg t = d \lg i_A^{mass} / d \lg t = -m$; методом наименьших квадратов можно определить и значение const в (6.12).

Линейность $\lg i_A, \lg t$ -зависимости нарушается, если достигнуто не только необходимое ($E \geq E_{cr}$), но и достаточное (электрический заряд $Q_A \geq q_A^{cr}$) условия начала фазовой перегруппировки компонента В; такому моменту отвечает $t = t_{cr}$ (рис. 6.2).

Зная m и const , несложно рассчитать $i_A^{mass}(t \geq t_{cr})$, а по разности опытной плотности общего, фиксируемого в электрической цепи тока i_A и расчетной плотности диффузионного тока i_A^{mass} найти транзистент плотности тока, формально отвечающего процессу фазообразования с участием электроположительного компонента В (рис. 6.3):

$$i_B^{nucl}(t) \Big|_{t > t_{cr}} = i_A(t) \Big|_{t > t_{cr}} - \text{const} \cdot t^{-m} \Big|_{t > t_{cr}}. \quad (6.13)$$

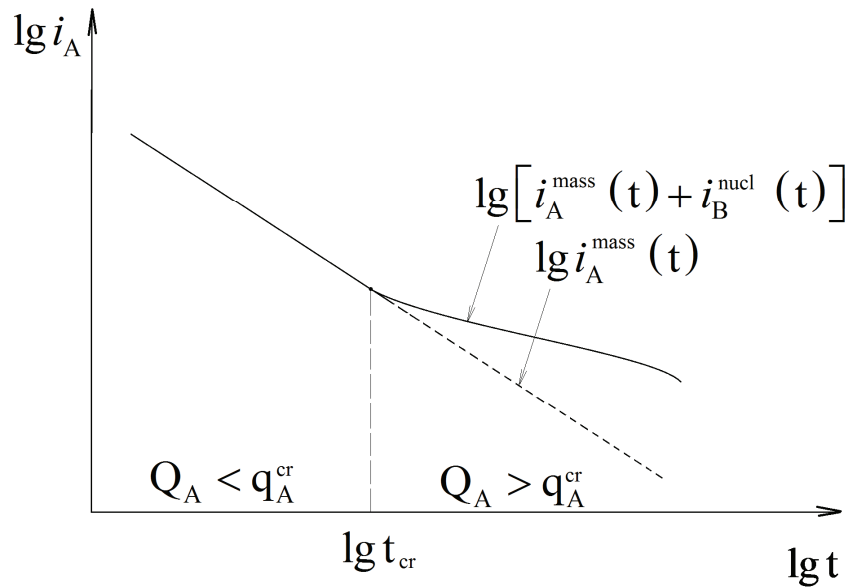


Рис. 6.2. Схема графического метода выделения парциальной плотности тока нуклеации В по данным хроноамперометрии А,В-сплава; $E > E_{\text{cr}}$

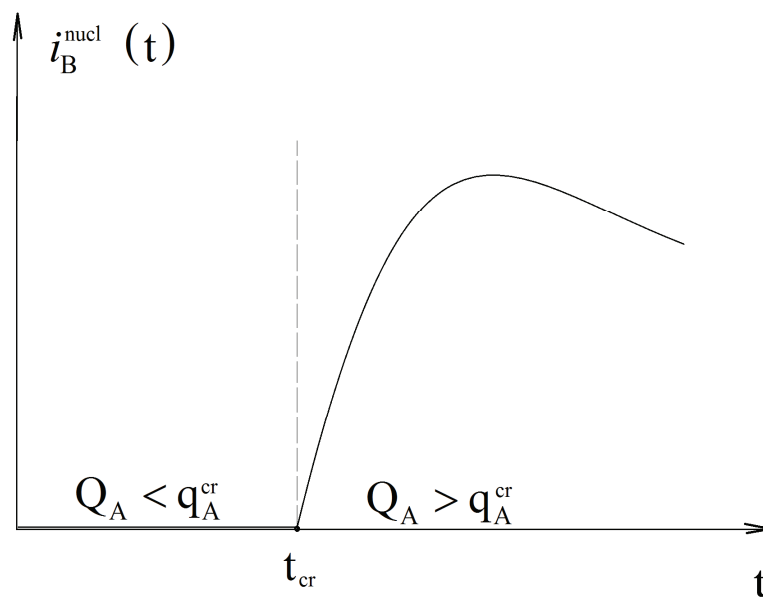


Рис. 6.3. Схематичная хроноамперограмма нуклеационного процесса фазообразования с участием компонента В при анодном селективном растворении А,В-сплава; $E > E_{\text{cr}}$

Как уже отмечалось в главе 1, кинетический анализ процесса ФП, т.е. определение лимитирующей стадии и эффективной константы скорости, следует вести по формулам кристаллизационной кинетики (табл. 1.1).

6.2. Кинетика фазообразования при селективном растворении гомогенных сплавов

6.2.1. Особенности закритического растворения сплавов

При изучении кинетики анодного селективного растворения Ag,Au-сплавов при закритических потенциалах в работе [495] установлено, что процесс характеризуется выраженной нестационарностью: как и при $E < E_{cr}$ (рис. 4.5 и 4.6), скорость процесса снижается во времени, причем в двойных логарифмических координатах кривые спада тока частично линейризуются (рис. 6.4). Аналогичное анодное поведение в потенциостатических условиях закритической поляризации проявляют сплавы систем Cu-Au [490] и Ag-Pd [496] (рис. 6.5 и 6.6).

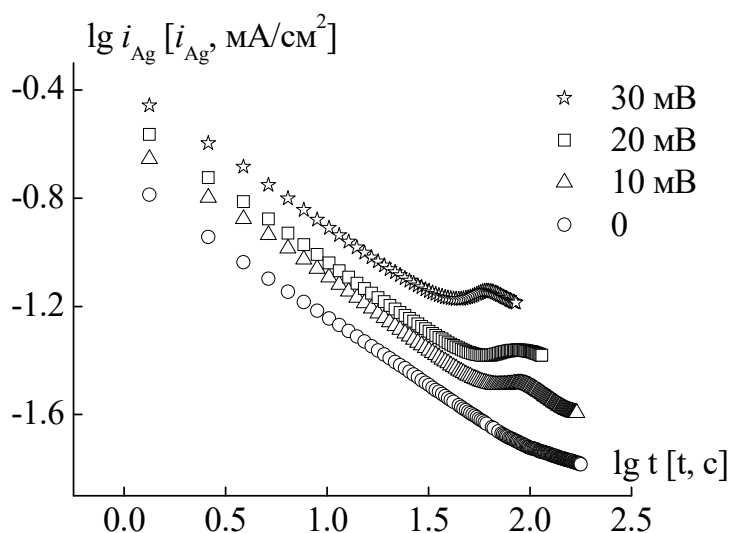


Рис. 6.4. Хроноамперограммы сплава Ag5Au в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃, полученные при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{cr} = E - E_{cr}$

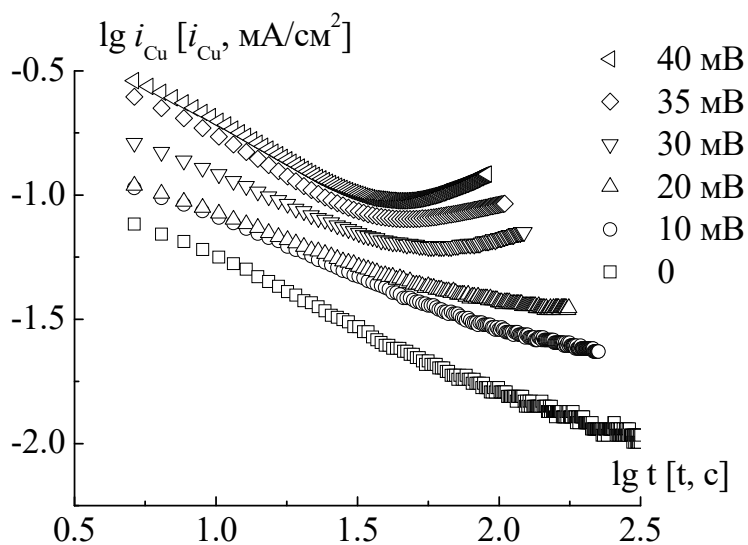


Рис. 6.5. Хроноамперограммы сплава Cu4Au в 0.05 М Na₂SO₄ + 5·10⁻⁴ М H₂SO₄ + 0.01 М CuSO₄, полученные при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{cr} = E - E_{cr}$

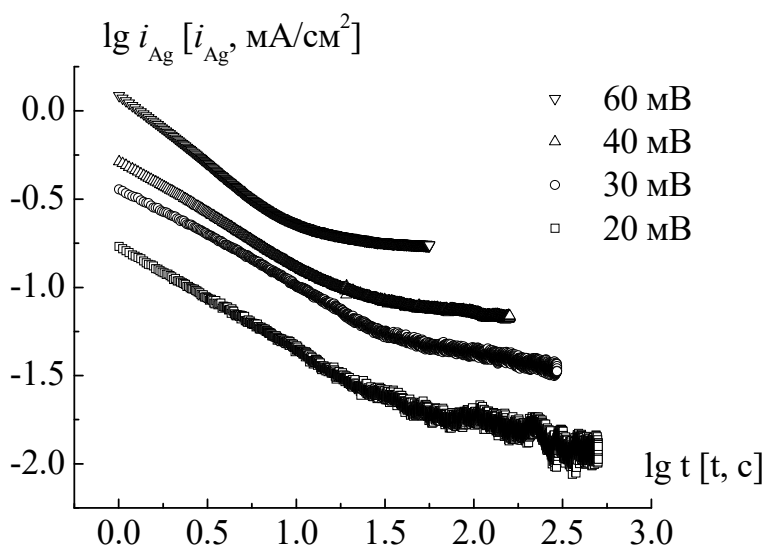


Рис. 6.6. Хроноамперограммы сплава Ag_4Pd , полученные в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M AgNO}_3$ при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{cr}} = E - E_{\text{cr}}$

Для всех изученных нами систем искривление $\lg i_A, \lg t$ -зависимостей наблюдается по достижении некоторого момента времени $t = t_{\text{cr}}$; чем выше электродный потенциал, тем меньше параметр t_{cr} . Такой эффект можно объяснить, исходя из предположения, что t_{cr} отвечает началу фазовых превращений $\text{Au}^* \rightarrow \text{Au}^0$ и $\text{Pd}^* \rightarrow \text{Pd}^0$, когда пересыщенный сверхравновесными вакансиями и обогащенный структурно-разупорядоченным золотом или палладием поверхностный слой сплава достигает критического уровня дефектности и его фазовая, а также морфологическая устойчивость нарушается. Согласно [283], моменту t_{cr} отвечает пропускание через электрод определенного для данной сплавной системы критического заряда q_A^{cr} (формула (1.27)). Этот параметр является термодинамическим и зависит от химического состава твердого раствора, но не от электродного потенциала, а потому снижение t_{cr} при увеличении E обеспечивает постоянство интеграла $\int_0^{t_{\text{cr}}} i_A(E, t) dt = q_A^{\text{cr}}$. Отметим, что нарушение линейности билигарифмических хроноамперограмм наблюдается лишь при превышении некоторого электродного потенциала, который, очевидно, является критическим для данной системы.

Оказалось, что значения E_{cr} , найденные по хроноамперограммам Au- и Pd-содержащих сплавов, немного ниже, чем полученные графическим методом касательных по анодным вольтамперограммам (глава 5). Электрические заряды, про-

пущенные к моменту начала фазообразования t_{cr} , тоже меньше значений q_A^{cr} , найденных аналогичным методом по хронокулонограммам в [127] для Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов, причем независимо от содержания золота в сплаве. В связи с этим проводили корректировку значения E_{cr} , считая критическим максимальный анодный потенциал, при котором еще наблюдается полное спрямление i_A, t -кривых в двойных логарифмических координатах. Аналогичный подход к определению критического потенциала Ag,Au-сплавов в 0.1 М HClO₄ использован в [497]. Далее анализ роли анодного потенциала в кинетике фазообразования при СР проводили в терминах $\Delta E_{cr} = E - E_{cr}$, т.е. превышения анодного потенциала над исправленным значением критического потенциала¹.

Линейные участки $\lg i_A, \lg t$ -кривых рассматриваемых сплавных систем характеризуются наклоном, близким к коттрелевому; с ростом потенциала показатель $m = -d \lg i_A / d \lg t$ растет. Полученные данные свидетельствуют о диффузионной природе кинетических затруднений процесса закритического селективного растворения серебра и меди из сплавов с золотом и палладием, экспериментально подтверждая выполнимость соотношения (6.12) и позволяя использовать подход, развитый в разделе 6.1, для оценки парциальной скорости фазового превращения Au* и Pd* при $t > t_{cr}$.

6.2.2. Природа лимитирующей стадии фазового превращения

Предполагая, что рост собственной фазы золота и палладия, протекающий параллельно с СР, не сразу приводит к масштабным морфологическим изменениям, плотность парциального тока фазообразования i_B^{nucl} вначале находили по (6.13) в приближении $S(t) \approx S_0 = const$, т.е. с учетом (6.10). Параметры const и m рассчитывали методом наименьших квадратов по начальному (линейному) участку экспериментальной билигарифмической хроноамперограммы. Кинетические кривые фазового превращения представляли в форме зависимостей i_{Au}^{nucl} от t_{nucl} .

¹ Учитывая, что корректирующий сдвиг значений E_{cr} слабо зависит от состава сплава и раствора электролита, выводы о роли этих факторов в значении критического потенциала, сделанные в главе 5, остаются справедливыми.

Токовые i_B^{nucl} , t_{nucl} -транзиенты, полученные при разном превышении критического потенциала (рис. 6.7-6.9) на сплавах с различным содержанием золота (рис. 6.10 и 6.11), а также в присутствии ПАВ (рис. 6.12 и 6.13) и пассивирующихся добавок (рис. 6.14), имеют вполне характерную для нуклеационных процессов форму - по мере роста t_{nucl} значения i_B^{nucl} увеличиваются. На i_B^{nucl} , t_{nucl} -кривой иногда удается выявить четкий максимум тока, однако в большинстве случаев наблюдается выход тока на некоторый флуктуирующий уровень. Такая форма токовых транзиентов, в частности, характерна для множественной нуклеации [339], когда образование островков новой фазы происходит не одновременно, а с некоторым запаздыванием во времени, из-за чего пики процессов зародышеобразования и роста зародышей сливаются, формируя "плато".

Прежде чем более подробно оценить влияние различных факторов, включая состав сплава и раствора, анодный потенциал на скорость ФП, установим кинетические закономерности формирования фазы золота и палладия в исследуемых системах. Для этого сопоставим опытные хроноамперограммы с уравнениями, полученными в рамках разных детерминированных моделей фазообразования.

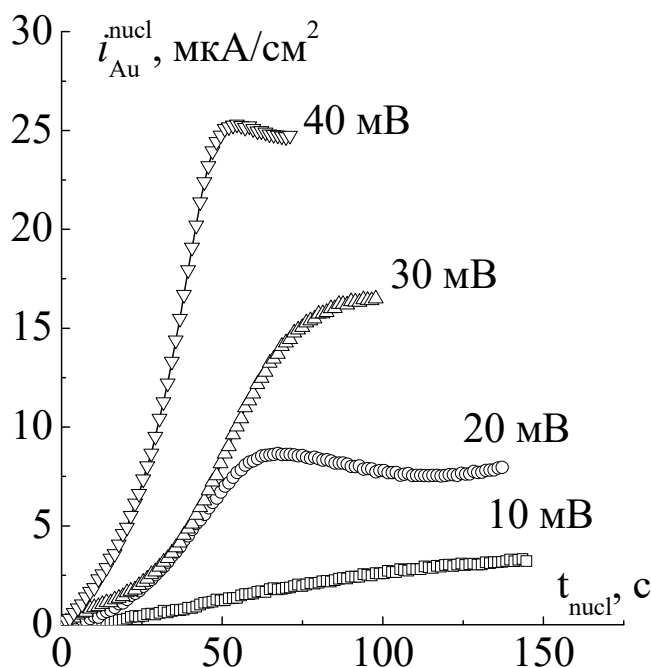


Рис. 6.7. Зависимость токов ФП золота от времени для сплава Ag5Au в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{cr}} = E - E_{\text{cr}}$

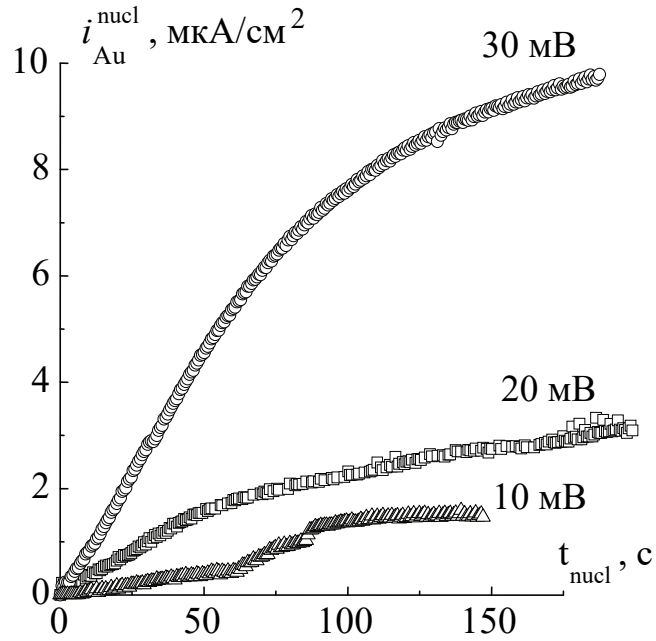


Рис. 6.8. Зависимость токов ФП золота от времени для сплава Cu10Au в 0.05 М Na_2SO_4 + 0.0005 М H_2SO_4 + 0.01 М CuSO_4 при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{cr}} = E - E_{\text{cr}}$

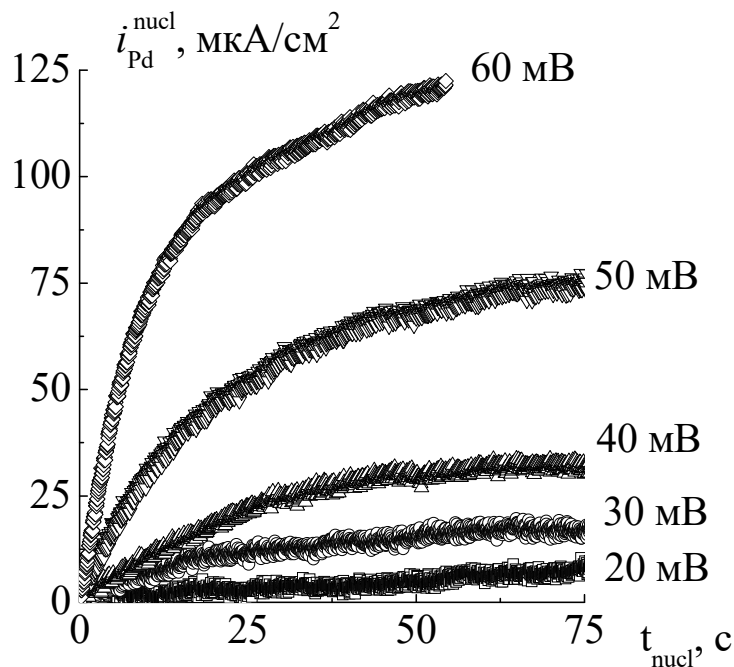


Рис. 6.9. Зависимость токов ФП палладия от времени для сплава Ag4Pd в 0.1 М NaNO_3 + 0.001 М HNO_3 + 0.001 М AgNO_3 при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{\text{cr}} = E - E_{\text{cr}}$

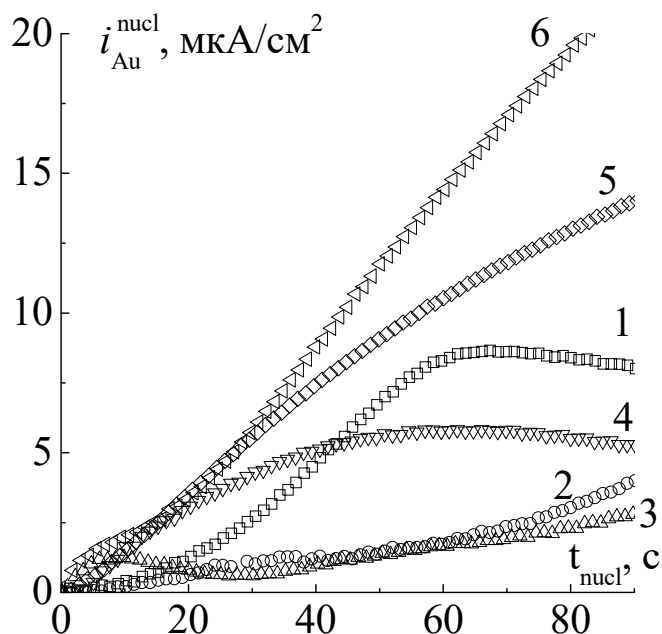


Рис. 6.10. Токовые транзисты процесса ФП для Ag,Au-сплавов с $N_{Au}^v = 5$ (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 25 (5); 30 (6), полученные в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при $\Delta E_{cr} = 20$ мВ

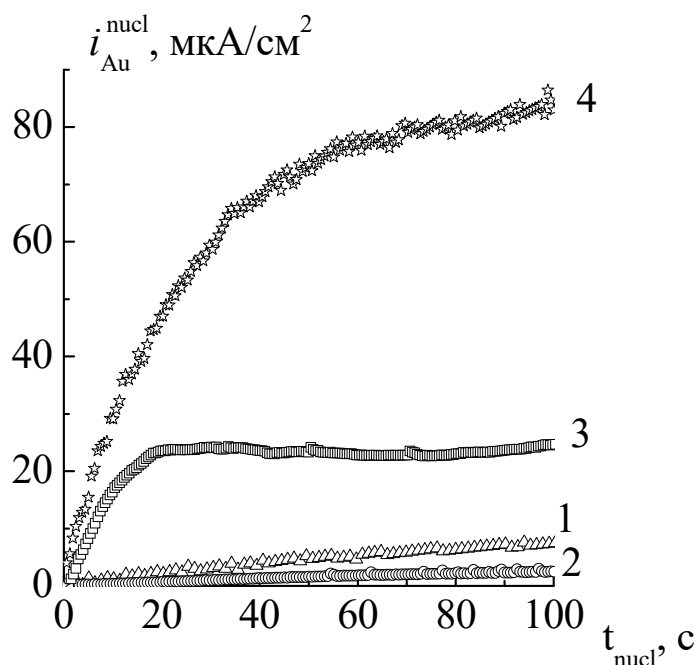


Рис. 6.11. Токовые транзисты процесса ФП для Cu,Au-сплавов с $N_{Au}^v = 4$ (1); 10 (2); 15 (3) и 20 ат. % (4), полученные в 0.05 М Na₂SO₄ + 0.0005 М H₂SO₄ + 0.01 М CuSO₄ при $\Delta E_{cr} = 20$ мВ

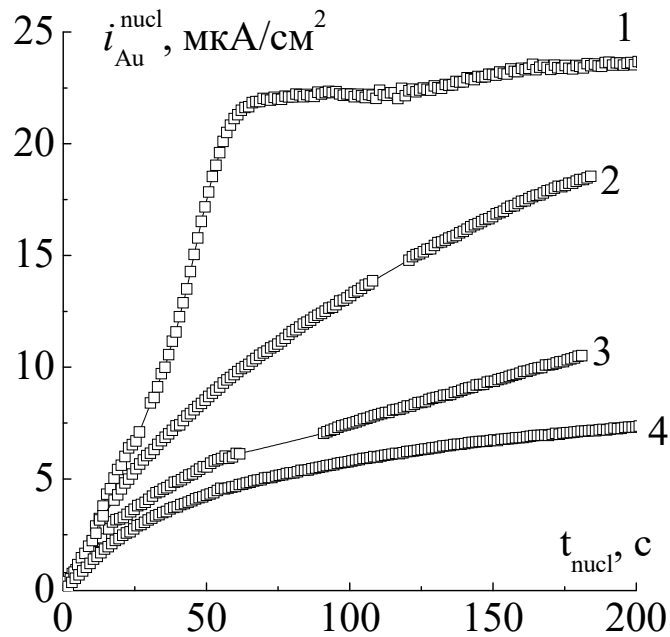


Рис. 6.12. Хроноамперограммы ФП золота на сплаве Ag10Au при $\Delta E_{cr} = 20$ мВ в растворе $0.1 \text{ M NaNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M AgNO}_3$, не содержащем ПАВ (1), и с добавлением 0.001 M валериановой (2), бензойной (3) и капроновой (4) кислот

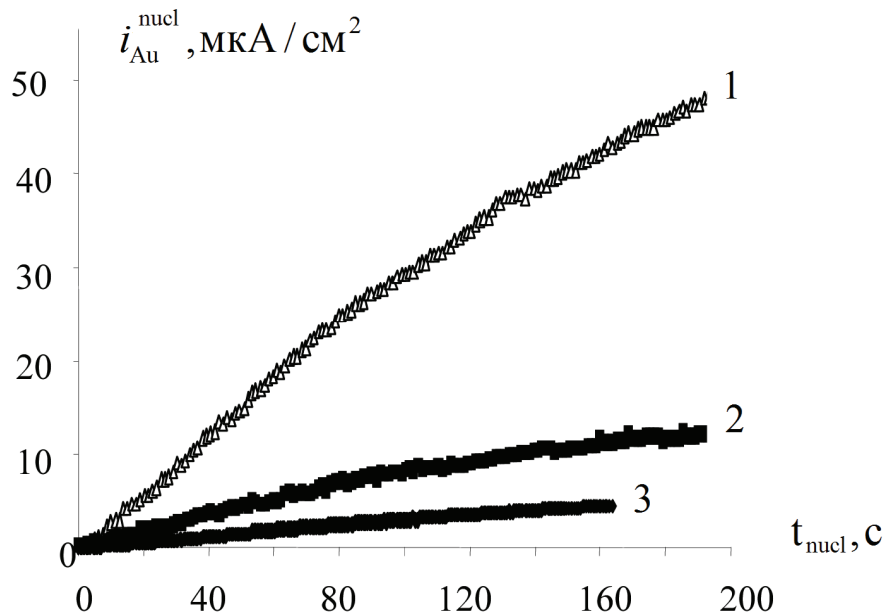


Рис. 6.13. Хроноамперограммы ФП золота на сплаве Cu4Au, полученные при $\Delta E_{cr} = 30$ мВ в растворе $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.0005 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M CuSO}_4$, не содержащем ПАВ (1), и с добавлением 0.001 M валериановой (2) и бензойной (3) кислот

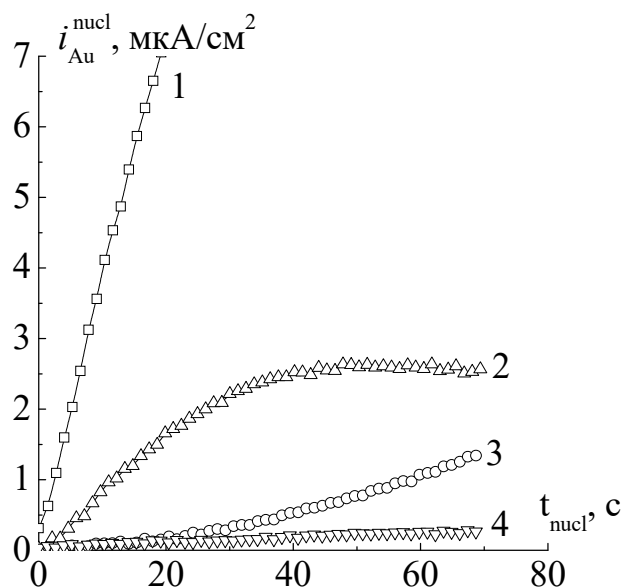


Рис. 6.14. Зависимость токов ФП Au от времени для сплавов Ag15Au (1), Ag15Au0.5Si (2), Ag15Au0.5Ni (3), Ag15Au0.5Ti (4) в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при $\Delta E_{cr} = 20$ мВ

В первом приближении $S(t) \approx S_0 = \text{const}$, а потому такой кинетический анализ будет корректным только в начальный период нуклеационного процесса, когда сколь-либо заметные морфологические изменения в рельефе поверхности еще не успели развиться. В связи с этим для определения кинетических параметров рекристаллизации методом нелинейной аппроксимации хроноамперограмм использовали теоретические выражения, описывающие $i_B^{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}$ -зависимость при малых временах (табл. 1.1). В ходе анализа опытные транзиенты тока, отвечающего процессу нуклеации, перестраивали в координатах, критериальных для различных диффузионно-кинетических режимов формирования собственной фазы благородного компонента исследуемых сплавов.

Оказалось, что во всех случаях линейзация токовых транзиентов ФП на поверхности Au- и Pd-содержащих сплавов, построенных на основе серебра или меди, осуществима лишь в координатах, критериальных для 3D-нуклеации. Надежное спрямление хроноамперограмм, характеризующееся достаточно высокими коэффициентами регрессионной корреляции, наблюдается в начальный период ФП только в координатах $i_B^{\text{nucl}} \sim t_{\text{nucl}}^{1/2}$, критериальных для режима мгновенной ак-

тивации потенциальных центров зародышеобразования и диффузионно-контролируемого роста собственной объемной фазы золота Au^0 или палладия Pd^0 (рис. 6.15-6.17).

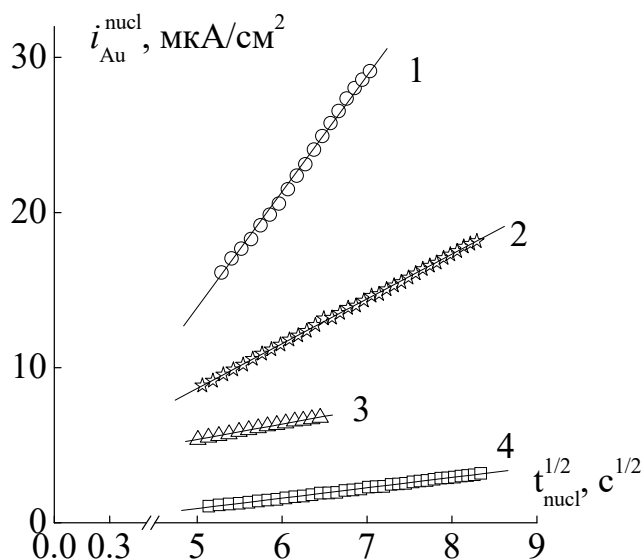


Рис. 6.15. Токовые транзисты ФП золота при СР сплавов Ag_{10}Au (1,3), Ag_{15}Au (2) и $\text{Ag}_{15}\text{Au}_{0.5}\text{Ni}$ (4) в нитратном ($c_{\text{Ag}^+}^v = 0.001 \text{ M}$) растворе без ПАВ (1,2,4), а также в присутствии 1 мМ валериановой кислоты (3), перестроенные в координатах, критерияльных для режима мгновенной активации центров нуклеации в условиях диффузионно-контролируемого роста 3D-зародыша; $\Delta E_{\text{cr}} = 40 \text{ мВ}$

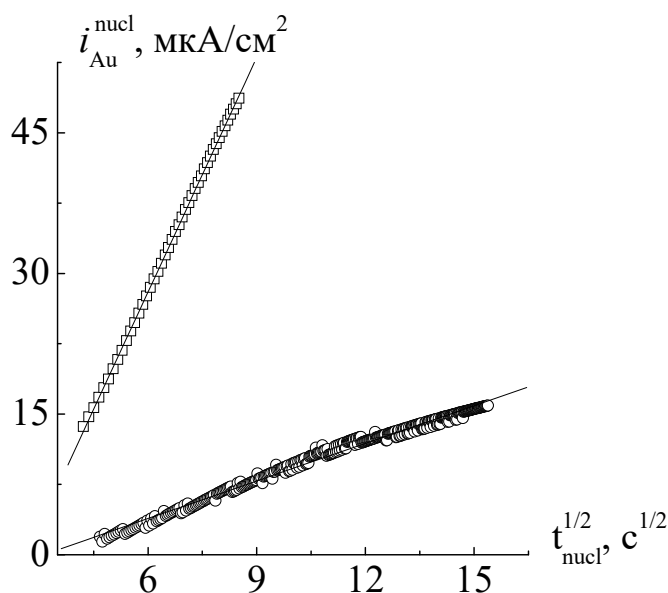


Рис. 6.16. Хроноамперограммы ФП золота при СР сплава Cu_4Au в сульфатном ($c_{\text{Cu}^{2+}}^v = 0.01 \text{ M}$) растворе без ПАВ (1), а также в присутствии 1 мМ бензойной кислоты (2), перестроенные в координатах, критерияльных для режима мгновенной активации центров нуклеации в условиях диффузионно-контролируемого роста 3D-зародыша; $\Delta E_{\text{cr}} = 35 \text{ мВ}$

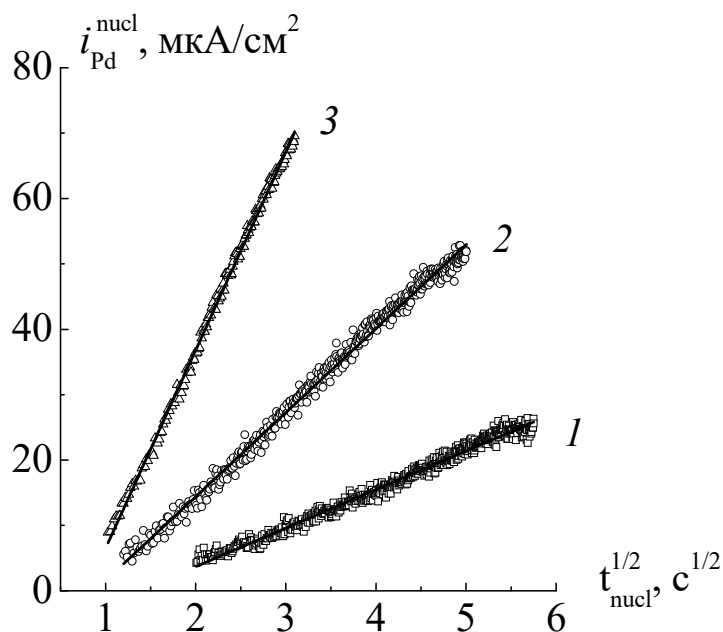


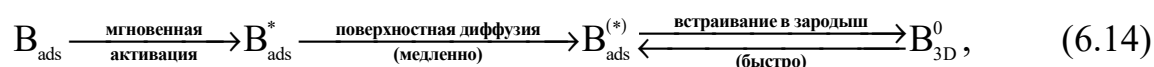
Рис. 6.17. Хроноамперограммы ФП палладия при СР сплава Ag4Pd в нитратном ($c_{\text{Ag}^+}^v = 0.001 \text{ M}$) растворе, перестроенные в координатах, критерияльных для режима мгновенной активации центров нуклеации в условиях диффузионно-контролируемого роста 3D-зародыша; $\Delta E_{\text{cr}} = 40$ (1), 50 (2) и 60 (3) мВ

Отметим, что согласно моделям 3D-нуклеации все линеаризованные токовые кривые должны экстраполироваться в начало координат, чего, однако, не наблюдается. Это может быть связано с разными причинами: упрощениями, используемыми в [339,341-343] на этапе построения соответствующих теоретических моделей нуклеации, неточностями при определении характеристического параметра t_{cr} , а также необходимостью включения в (6.13) дополнительного слагаемого, отражающего накапливающиеся изменения в площади поверхности.

Вывод о диффузионной природе стадии, контролирующей фазовое превращение, подтвержден и с учетом морфологического развития поверхности электрода, причем не только при малых, но и при относительно больших временах. Более того, лишь после поправки на степень развития поверхности $f_r(t)$, рассчитанную по (5.1), хроноамперограмма фазообразования принимает характерную форму кривой с выраженным максимумом независимо от химического состава сплава и анодного потенциала. Опытные кинетические зависимости сопоставляли

с теоретическими $i_B^{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}$ -кривыми трехмерной нуклеации (рис. 6.18 и 6.19), которые описывают весь период формирования новой фазы от зарождения и роста изолированных зародышей при малых t_{nucl} до роста частично перекрытых зародышей и новой фазы [343]. Сравнение кривых снова приводит к заключению о поверхностно-диффузионной природе процесса ФП с мгновенной активацией центров 3D-нуклеации (рис. 6.18 и 6.19).

Таким образом, брутто-процесс анодного фазообразования $V^* \rightarrow V^0$ можно описать следующей постадийной схемой:



где $V = \text{Au}$ или Pd . Показательно, что добавление легирующих компонентов (Ni , Ti и Si) в сплав Ag15Au в количестве 0.5 ат. %, а также введение поверхностно-активных органических веществ (валериановая, капроновая и бензойная кислоты) в раствор электролита не изменяет кинетику процесса фазообразования.

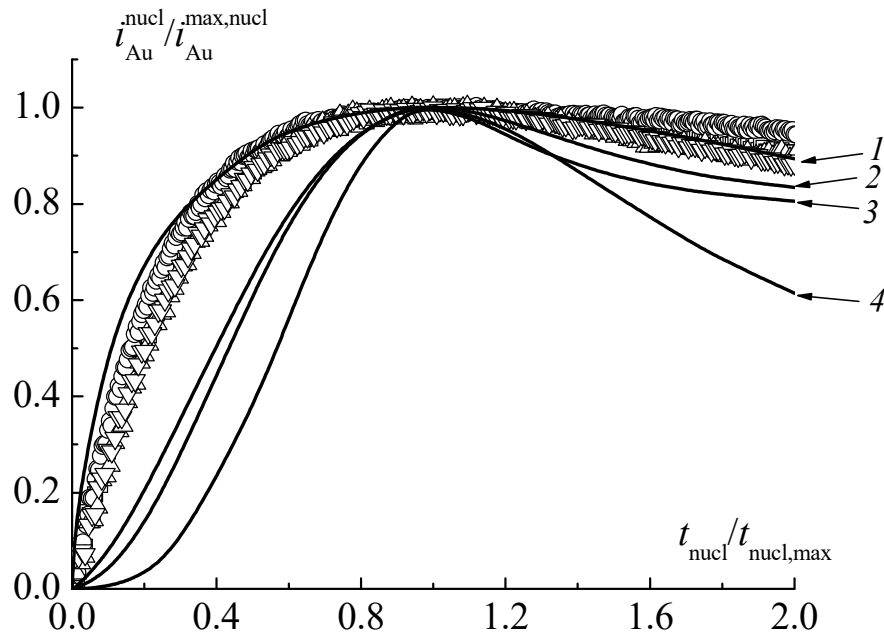


Рис. 6.18. Сопоставление опытных кинетических кривых фазового превращения золота при СР сплава Ag25Au с теоретическими зависимостями, рассчитанными для разных режимов роста 3D-фазы Au^0 : (1) – диффузионный режим, мгновенная активация; (2) – кинетический режим, мгновенная активация; (3) – кинетический режим, непрерывная активация; (4) – диффузионный режим, непрерывная активация. Превышение анодного потенциала над критическим $\Delta E_{\text{cr}} = 40$ (\square), 50 (\circ), 60 (\triangle), 70 мВ (∇)

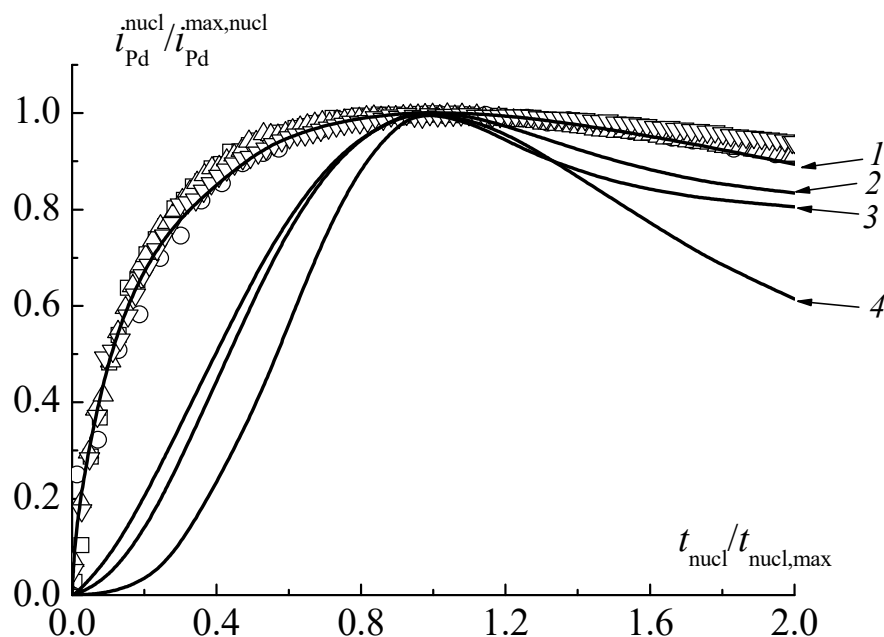


Рис. 6.19. Сопоставление опытных кинетических кривых фазового превращения палладия при СР сплавов Ag4Pd (\square) и Ag8Pd (\circ, \triangle, ∇) с теоретическими зависимостями, рассчитанными для разных режимов роста 3D-фазы Pd⁰: (1) – диффузионный режим, мгновенная активация; (2) – кинетический режим, мгновенная активация; (3) – кинетический режим, непрерывная активация; (4) – диффузионный режим, непрерывная активация. Превышение анодного потенциала над критическим $\Delta E_{cr} = 90$ (\circ), 160 (\triangle), 170 (\square), 190 мВ (∇)

Действительно, кривые спада тока, как и прежде, линейризуются лишь в координатах, критериальных для 3D-нуклеации с мгновенной активацией и поверхностно-диффузионным контролем (рис. 6.15 и 6.16).

6.2.3. Роль потенциала, состава сплава и раствора

Количественную оценку роли различных факторов (атомная доля благородного компонента N_B^v , значение ΔE_{cr} , легирование, наличие ПАВ) в кинетике фазовой перегруппировки благородного компонента на поверхности селективно растворяющихся сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd вели, анализируя не только сами токи i_{Au}^{nucl} (рис. 6.7-6.17), но и значения формальной константы скорости 3D-нуклеационного процесса [343]:

$$k_{3D}^{diff} = z_A F \frac{\pi}{V_m^B} \left[2N_{B_{ads}}^* \left(1 - e^{-\frac{z_{Ag} F}{RT} \Delta E_{cr}} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \cdot n_{act} D_S^{3/2}. \quad (6.15)$$

Она может быть получена из наклона экспериментальной $i_B^{nucl}, t_{nucl}^{1/2}$ -зависимости, ибо $k_{3D}^{diff} = \frac{d i_B^{nucl}}{d t_{nucl}^{1/2}}$. В применении к процессу ФП константа k_{3D}^{diff} включает n_{act} – концентрацию зародышей новой фазы ($см^{-2}$), равное числу активных центров нуклеации на единице поверхности, $N_{B_{ads}}^*$ – атомную долю ад-атомов электроположительного компонента в поверхностном слое сплава, V_m^B – молярный объем этого компонента ($см^3/моль$). Из формулы (6.15) видно, что эффективная константа скорости нуклеационного процесса пропорциональна коэффициенту поверхностной диффузии D_S и должна увеличиваться с ростом превышения анодного потенциала на критическом ΔE_{cr} и зависеть от доли компонента В в сплаве.

Оказалось, что содержание золота в Ag,Au- или Cu,Au-сплаве влияет на i_B^{nucl} и k_{3D}^{diff} сложным образом. Так, при переходе от сплава Ag5Au к сплаву Ag15Au токи фазового превращения, полученные при $\Delta E_{cr} = 20$ мВ, снижаются (рис. 6.10). Однако при последующем увеличении концентрации до 20÷30 ат.% наблюдается заметный рост плотности тока ФП, отвечающего образованию собственной фазы золота. В случае Cu,Au-сплавов зависимость скорости ФП от N_{Au}^V также является экстремальной, с минимумом при $N_{Au}^V \approx 10$ ат. % (рис. 6.11).

В сравнении с составом сплава роль ΔE_{cr} является более определенной: для обеих исследуемых Au-содержащих систем при увеличении этого параметра значение тока ФП резко возрастает (рис. 6.7-6.9); в соответствии с (6.15) увеличивается и параметр k_{3D}^{diff} (рис. 6.17 и табл. 6.1). Скорее всего, это связано с увеличением градиента концентрации ад-атомов B_{ads}^* в поверхностном слое сплава. Изменение коэффициента поверхностной диффузии D_S и числа активных центров нуклеации n_{act} на поверхности сплава с ΔE_{cr} представляется маловероятным.

Таблица 6.1

Эффективная константа скорости фазообразования k_{3D}^{diff} ($\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1/2}$) для Au- и Pd-содержащих сплавов с серебром и медью, селективно растворяющихся в кислой нитратной или сульфатной среде при разном превышении критического потенциала ΔE_{cr}

Сплав	ΔE_{cr} , мВ			
	10	20	30	40
Ag4Pd	0.24	–	0.91	2.13
Ag8Pd	0.68	0.91	1.18	1.61
Ag5Au	0.39	2.52	4.57	9.91
Ag10Au	0.50	2.82	6.47	6.83
Ag15Au	0.46	0.53	2.72	2.79
Ag15Au0.5Ni	–	–	0.78	0.79
Ag15Au0.5Si	0.13	–	0.61	2.37
Ag15Au0.5Ti	0.01	–	0.49	1.12
Ag20Au	0.63	1.12	4.00	7.49
Ag25Au	1.20	1.98	2.70	3.60
Ag30Au	1.29	3.69	6.42	16.9
Cu4Au	0.90	1.60	9.90	22.0
Cu10Au	0.50	0.50	1.70	7.40
Cu15Au	3.50	4.00	5.10	47.3
Cu20Au	2.60	3.30	6.40	19.5

Очевидно, что сам факт сильного влияния анодного потенциала на скорость ФП, как и то, что процесс фазообразования начинается тем раньше, чем выше перенапряжение (рис. 6.4 и 6.5), указывают на определяющую роль селективного растворения серебра и меди из сплавов с золотом в кинетике образования собственной фазы Au^0 в закритической области потенциалов. Действительно, именно растворение Ag и Cu приводит к резкому увеличению атомной доли сверхравновесных вакансий в поверхностном слое сплава и, как следствие, его пересыщению по ад-атомам золота.

Как уже отмечалось, введение микродобавок легирующих компонентов (Ni, Si или Ti) в сплав, а также добавление поверхностно-активных органических веществ (валериановая, капроновая и бензойная кислоты) в раствор не изменяет кинетику процесса фазообразования: кривые спада тока во всех случаях линеаризу-

ются лишь в предположении, что реализуется процесс 3D-нуклеации (рис. 6.15 и 6.16). Однако скорость формирования собственной фазы золота, а также константа скорости k_{3D}^{diff} заметно снижаются при легировании сплава, а также в присутствии ПАВ (табл. 6.1-6.3).

Таблица 6.2

Влияние ПАВ (0.001 М) на параметр k_{3D}^{diff} ($\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$) для сплава Ag10Au в 0.1 М $\text{NaNO}_3 + 0.001 \text{ М HNO}_3 + 0.001 \text{ М AgNO}_3$

ПАВ	ΔE_{cr} , мВ			
	10	20	30	40
–	0.50	2.82	6.47	6.83
бензойная кислота	0.41	0.48	0.88	5.46
капроновая кислота	0.20	0.41	0.74	1.30
валериановая кислота	0.36	0.73	1.57	-

Таблица 6.3

Влияние добавки бензойной кислоты (0.001 М) на параметр k_{3D}^{diff} ($\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$) для Cu,Au-сплавов в 0.05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.0005 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ М CuSO}_4$

N_{Au}^v	ΔE_{cr} , мВ				
	10	20	30	35	40
0.04	0.3	0.9	1.0	2.2	2.4
0.10	0.2	0.5	1.1	3.0	7.1
0.15	0.8	1.08	3.0	15.6	45.7
0.20	2.59	3.0	6.4	9.0	18.5

Можно предположить, что адсорбция молекул органических кислот на поверхности сплава приводит к блокировке части активных центров поверхности, фактически снижая n_{act} . Нельзя исключать при этом и возможность уменьшения поверхностно-диффузионной подвижности поверхностных атомов золота D_s , что затрудняет их перегруппировку в фазу Au^0 . Возможно, по той же причине умень-

шается скорость СР серебра или меди из сплава, что приводит к замедлению процесса генерации сверхравновесных вакансий, росту E_{cr} (табл. 5.6) и, в конечном итоге, затруднениям ФП в целом.

Легирующие Ag,Au-сплав добавки никеля, титана и кремния при потенциалах растворения серебра окисляются, образуя оксиды [498]. Последние, скорее всего, выполняют роль "стопоров" в процессе фазового превращения $V^* \rightarrow V^0$ в поверхностном слое растворяющегося сплава. Иногда это не только обуславливает уменьшение скорости избирательного растворения, но и полностью его предупреждает. Кроме того, введение в сплав третьего компонента, отличающегося по своим свойствам от Ag и Au, позволяет добиться изменения концентрации равновесных вакансий в поверхностном слое, образующихся при СР серебра.

Показательно, что введение Ti и Ni (как более электрохимически отрицательных металлов) должно было бы привести к росту концентрации вакансий в поверхностном слое Ag,Au-сплава, и, следовательно, к снижению E_{cr} . Однако образование оксидов-"стопоров", по-видимому, нивелирует данный эффект. В связи с этим скорость фазообразования все же снижается, а критический потенциал, напротив, немного увеличивается (табл. 5.5).

Скорость ФП золота различна для обсуждаемых металлических систем. Действительно, токи фазообразования (рис. 6.10 и 6.11) и константа k_{3D}^{diff} (табл. 6.1), полученные на Au-содержащих сплавах с одинаковой концентрацией золота и при $\Delta E_{cr} = const$, заметно выше для Cu,Au-сплавов. По-видимому, критическая степень дефектности поверхностного слоя, с превышением которой реализуется рекристаллизация золота в собственную фазу, для Cu,Au-сплавов достигается раньше, чем для Ag,Au-сплавов; возможно, из-за более значительных напряжений, связанных с различием атомных радиусов компонентов. Косвенно об этом свидетельствуют и более низкие значения критического потенциала для Cu,Au-сплавов (табл. 5.3).

Анализ показывает, что процесс фазового превращения Pd при СР палладий-содержащих сплавов характеризуется заметно более низкими значениями константы скорости нуклеации в сравнении с Ag,Au- и Cu,Au-системами. При-

мая во внимание (6.15), согласно которому значение k_{3D}^{diff} определяется числом активных центров зародышеобразования n_{act} , градиентом поверхностной концентрации адсорбированных атомов и коэффициентом поверхностной диффузии D_s благородного металла, для сплавных систем схожего состава и при одинаковом превышении ΔE_{cr} наблюдаемый эффект можно объяснить только более высокой диффузионной подвижностью адсорбированных атомов золота по сравнению с палладием.

6.3. Выводы к главе 6

1. Аддитивность, в первом приближении, потоков СР компонента А и ФП компонента В, может быть положена в основу методики установления кинетики неравновесных фазовых превращений в поверхностном слое сплава при СР. Скорость нуклеации в токовых единицах можно определить как разность измеренного полного и расчетного диффузионного токов. Обработку токовых транзиев процесса фазообразования можно вести по формулам кристаллизационной кинетики.

2. Процесс рекристаллизации золота и палладия при закритическом селективном растворении сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd контролируется поверхностной диффузией ад-атома к растущему трехмерному зародышу в условиях мгновенной нуклеации потенциальных центров зародышеобразования.

3. Скорость процесса ФП увеличивается по мере роста анодного потенциала относительно критического для начала развития поверхности. Изменения объемного состава сплава влияют на скорость ФП экстремальным образом.

4. Введение в водный раствор поверхностно активных веществ – валериановой, капроновой или бензойной кислот, а также микролегирование сплава Ag-Au пассивирующими добавками (Ti, Ni, Si) не изменяет общей кинетической схемы ФП золота в неравновесном поверхностном слое сплава. При этом как легирование, так и наличие ПАВ приводит к существенному снижению скорости процесса фазового превращения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретическое моделирование показывает, что твердофазный диффузионный массоперенос становится скорость-определяющей стадией анодного селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава, если достаточно велик ток обмена стадии ионизации электроотрицательного компонента, а его концентрация и коэффициент диффузии атомов в сплаве, напротив, относительно малы.

2. В отличие от потенциодинамического метода, применимость которого к описанию кинетики твердофазного массопереноса ограничена очень малыми скоростями сканирования потенциала, потенцио- и гальваностатические измерения позволяют выявить квазиравновесный характер ионизации электроотрицательного компонента из сплавов систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au и подтвердить твердофазно-диффузионную природу кинетических ограничений процесса их анодного селективного растворения в слабокислых водных растворах при комнатной температуре.

3. В рамках уточненной теоретической базы электрохимических методов изучения нестационарного диффузионного массопереноса в фазе твердого раствора показано, что действие основных эффектов селективного растворения гомогенного бинарного сплава (исходной шероховатости поверхности, поверхностной сегрегации компонентов сплава, релаксации вакансионной подсистемы, смещения границы раздела сплав/раствор) является мультипликативным и описывается появлением соответствующего функционального множителя в параболическом уравнении хронограммы потенциостатического, гальваностатического и потенциодинамического режима электролиза. При этом эффекты равновесной поверхностной сегрегации и смещения межфазной границы в ходе СР являются концентрационно-зависимыми, но линейными, так как не нарушают классические критерии диагностики нестационарного диффузионно-контролируемого процесса.

4. Нелинейность эффектов исходной шероховатости электрода и релаксации дефектности поверхностного слоя, проявляющаяся в искривлении критериальных диффузионно-кинетических зависимостей, существенно затрудняет поиск базовых характеристик массопереноса. В то же время независимо от типа и характера распределения неровностей (фрактальный, нефрактальный, гармонический, случайный), но при определенном соотношении их размера, фактора шероховатости и диффузионной подвижности атомов, параболическая зависимость диффузионного потока от времени линейризуется. Это максимально упрощает процедуру учета истинной площади поверхности электрода и может служить теоретической основой для диффузионно-кинетического способа определения фактора шероховатости.

5. Основной причиной нарушения линейности критериальных параболических хронограмм гомогенных сплавов систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au является не шероховатость их поверхности, а замедленная релаксация вакансионной подсистемы сплава в неравновесном поверхностном слое, существенно пересыщенном вакансиями.

6. Критический потенциал и критическое перенапряжение анодного селективного растворения гомогенного бинарного сплава имеют кинетическую природу. Оба параметра отвечают переходному состоянию поверхностного слоя, в котором наблюдается баланс противоположно действующих потоков ионизации электроотрицательного компонента, способствующей развитию поверхности, и поверхностно-диффузионного массопереноса ад-атомов электроположительного компонента, "залечивающего" дефекты.

7. Сопоставлением опытных и теоретически найденных концентрационных зависимостей критических параметров установлен значительный вклад твердофазных диффузионных ограничений в смешанную кинетику процесса селективного растворения сплавов систем Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в кислых водных растворах в окрестности критического потенциала.

8. Парциальный поток рекристаллизации электроположительного компонента сплава при закритических потенциалах его анодного селективного растворения может быть найден по увеличению потока ионизации электроотрицательного металла, вызванному фазовой перегруппировкой по механизму нуклеации/роста новой фазы. Соответственно в первом приближении поток рекристаллизации может быть найден разделением общего потока на аддитивные составляющие, но лишь в случае, если растворение сплава является диффузионно-лимитируемым процессом; все изучаемые системы удовлетворяют данному условию.

9. Обработка "быстрых" транзиентов потока фазового превращения, экспериментально найденных для сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd, в рамках детерминированных моделей гетерогенного зародыше- и осадкообразования приводит к выводу, что активация потенциальных центров 3D-нуклеации Au и Pd происходит мгновенно, а лимитирующей стадией процесса закритического фазообразования в поверхностном слое является диффузионный массоперенос адсорбированных атомов золота или палладия по поверхности растворяющегося сплава к растущим трехмерным островкам пространственно-разупорядоченной фазы благородного металла.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АСМ	– атомно-силовая микроскопия
ДЭС	– двойной электрический слой
П	– термодинамический параметр состояния системы
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПД	– поверхностная диффузия
ПСР	– псевдоселективное растворение
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
СР	– селективное растворение
СТМ	– сканирующая туннельная микроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ФП	– фазовое превращение
Ц	– потенциальный центр зародышеобразования
□	– моновакансия
□□	– бивакансия
2D	– двумерная геометрия зародыша новой фазы
3D	– трехмерная геометрия зародыша новой фазы
a_i^s	– активность атомов i -го компонента на поверхности фазы
a_i^v	– активность атомов i -го компонента в объеме фазы
a_{B^*}	– активность атомов электроположительного компонента в неравновесном поверхностном слое сплава
a	– геометрическая характеристика поверхностного профиля (см)
A	– электроотрицательный компонент бинарного сплава
b	– параметр пространственно-волнового масштабирования фрактальной функции Вейерштрасса
B	– электроположительный компонент бинарного сплава
B^0	– собственная фаза электроположительного компонента сплава
B^*	– структурно-разупорядоченная фаза электроположительного компонента сплава
$c_{A^{z_A+}}^v$	– молярная концентрация ионов электроотрицательного компо-

	нента в растворе электролита (ммоль/дм ³ , моль/дм ³)
c_s	– поверхностная концентрация ад-атомов электроположительного компонента (моль/см ²)
C_{dl}	– дифференциальная емкость двойного электрического слоя (мкФ/см ²)
D	– коэффициент диффузии (см ² /с)
D_A	– коэффициент диффузии атомов электроотрицательного компонента в сплаве (см ² /с)
D_A^*	– коэффициент самодиффузии атомов электроотрицательного компонента (см ² /с)
$D_{A^{z_A+}}$	– коэффициент диффузии ионов электроотрицательного компонента в растворе электролита (см ² /с)
$D_A^*(A)$	– коэффициент изотопной диффузии атомов электроотрицательного компонента (см ² /с)
$D_B^*(B)$	– коэффициент изотопной диффузии атомов электроположительного компонента (см ² /с)
D_{ik}	– коэффициенты Онзагера (см ² /с)
D_s	– коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов электроположительного компонента (см ² /с)
\tilde{D}	– коэффициент взаимодиффузии (см ² /с)
$\tilde{D}(0)$	– коэффициент взаимодиффузии в момент начала релаксационных изменений в неравновесном поверхностном слое сплава (см ² /с)
D_{\square}	– коэффициент диффузии моновакансий (см ² /с)
E	– электродный потенциал (мВ, В)
E^0	– стандартный электродный потенциал (мВ, В)
$E(0)$	– бестоковый электродный потенциал (мВ, В)
E_c	– потенциал катодной предполяризации
E_{corr}	– потенциал коррозии
E_{cr}	– критический потенциал развития поверхности сплава (мВ, В)
$E(t)$	– транзиент электродного потенциала (мВ, В)
$E_{q=0}$	– потенциал нулевого заряда (В)

ΔE_{cr}	– превышение анодного потенциала сплава над критическим (мВ)
f_i^v	– коэффициент активности i -го компонента в объеме фазы
f_i^s	– коэффициент активности i -го компонента на поверхности фазы
f_r	– фактор шероховатости поверхности
$f_{r,0}$	– фактор исходной шероховатости поверхности
F	– число Фарадея (96485 Кл/моль)
g_{ik}	– термодинамический множитель
G	– энергия Гиббса (кДж/моль)
ΔG_{ads}°	– стандартная энергия Гиббса твердофазной равновесной адсорбции компонентов сплава (кДж/моль)
$\Delta_f G_\square^\circ$	– стандартная молярная энергия Гиббса образования моновакансий (кДж/моль)
h	– характеристичный кинетический параметр ($c^{-1/2}$)
i	– индекс
i	– мнимая единица
\vec{i}, \vec{i}	– плотности тока разряда и ионизации ($мкА/см^2, мА/см^2$)
i_0	– плотность тока обмена ($мА/см^2$)
i_A, i_B	– парциальные плотности анодного тока растворения компонентов сплава ($мкА/см^2, мА/см^2$)
i_{corr}	– сила тока коррозии ($мА/см^2$)
i_{max}	– плотность тока в максимуме вольтамперограммы ($мкА/см^2, А/м^2$)
i_A^{mass}	– плотность тока, связанная с процессом массопереноса электроотрицательного компонента ($мкА/см^2$)
i_B^{nucl}	– плотность тока, связанная с процессом гетерогенной нуклеации электроположительного компонента ($мкА/см^2$)
I	– сила тока (мкА)
I_0	– сила тока обмена (мкА)
I_A	– парциальная сила тока анодного растворения электроотрицательного компонента сплава (мкА)
$I_{A,max}$	– сила тока в максимуме вольтамперограммы (мкА)

I_{dl}	– сила тока заряжения двойного электрического слоя (мкА)
I_f	– сила тока на электроде с идеально гладкой поверхностью (мкА)
j	– индекс
j_0	– плотность потока атомов электроотрицательного компонента, связанного с током обмена стадии разряда/ионизации (см/с)
\vec{j}_i, j_i	– вектор и проекция вектора плотности полного потока i -го компонента фазы (см/с)
$\vec{j}_i^{diff}, j_i^{diff}$	– вектор и проекция вектора плотности диффузионного потока i -го компонента фазы (см/с)
$\vec{j}_i^{conv}, j_i^{conv}$	– вектор и проекция вектора плотности конвективного потока i -го компонента фазы (см/с)
j_B^{nucl}	– плотность потока нуклеации/роста фазы металла В (см/с)
J_A	– поток диффузии атомов электроотрицательного компонента (см ³ /с)
J^{diff}	– диффузионный поток (см ³ /с)
k	– индекс
k_1	– константа скорости ассимиляции моновакансий распределенными дефектами структуры (с ⁻¹)
k_2	– константа скорости образования бивакансий (с ⁻¹)
\bar{k}, \vec{k}	– константы скорости стадий разряда и ионизации (см/с)
\vec{k}_i	– константа скорости i -той стадии квазихимической реакции зародышеобразования (см/с)
k_{2D}^{diff}	– константа скорости процесса диффузионно-контролируемой двумерной нуклеации (с ⁻¹ , с ⁻²)
k_{2D}^{kin}	– константа скорости процесса кинетически контролируемой двумерной нуклеации (с ⁻² , с ⁻³)
k_{3D}^{diff}	– константа скорости процесса диффузионно-контролируемой трехмерной нуклеации (мкА·см ⁻² ·с ^{-1/2} , мкА·см ⁻² ·с ^{-3/2})
k_{3D}^{kin}	– константа скорости процесса кинетически контролируемой трехмерной нуклеации (мкА·см ⁻² ·с ⁻² , мкА·см ⁻² ·с ⁻³)
K	– коэффициент (с ^{1/2} ; с ^{1/2} /В ^{1/2})

K_A	– безразмерный множитель
K_{ads}	– константа твердофазного адсорбционного равновесия
ℓ	– период кристаллической решетки сплава (м)
m	– индекс; наклон логарифмической хроноамперограммы
M', M'', M'''	– аппроксимационные коэффициенты
n	– индекс; число атомов в растущем зародыше новой фазы
\vec{n}	– вектор нормали к межфазной границе
n_{act}	– число активных центров гетерогенной нуклеации на единице поверхности (см^{-2})
n_{cr}	– число атомов в зародыше критического размера
n_i	– количество вещества i -го участника процесса (моль)
N_i	– атомная доля i -го компонента фазы
N_i^v, N_i^s	– атомная доля i -го компонента в объеме и на поверхности фазы
N_{\square}^{eq}	– равновесная концентрация вакансий
$N_{\square}(0)$	– концентрация вакансий в начальный момент времени
$N_{\square}(t)$	– транзит концентрации сверхравновесных вакансий
N_B^{Tamm}	– концентрационная граница стойкости Таммана
p	– комплексный параметр преобразования Лапласа-Карсона (с^{-1})
P	– характеристическая функция
P_A, P_B	– молекулярно-кинетические параметры
q_A^{cr}	– критический удельный заряд развития поверхности сплава ($\text{мКл}/\text{см}^2$)
Q_A, Q_B	– парциальный удельный электрический заряд анодного растворения компонента А или В ($\text{мКл}/\text{см}^2$)
Q_{dl}	– количество электричества, необходимое для зарядки двойного электрического слоя (Кл)
r	– размер зародыша новой фазы; радиус выемки на поверхности электрода (м)
r_{cr}	– критический размер зародыша новой фазы (м)
R	– универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)
R_0	– сопротивление раствора (Ом)

R_1	– сопротивление электродной реакции (Ом)
R_1, R_2, R_3	– зоны на хроноамперограмме шероховатого электрода
R^2	– коэффициент регрессии
R_E	– евклидова размерность пространства
R_f	– фрактальная размерность пространства
R_{top}	– топологическая размерность пространства
R_q	– среднеквадратичная шероховатость (нм)
R_Z	– омическая составляющая импеданса (Ом)
S	– энтропия (Дж/моль)
S	– истинная площадь поверхности электрода ($см^2$)
S_0	– исходная истинная площадь поверхности электрода ($см^2$)
S_B	– коэффициент селективности
S^{diff}	– площадь фронта диффузии на расстоянии от межфазной границы, отвечающем толщине диффузионной зоны ($см^2$)
$S(t)$	– транзиент истинной площади поверхности электрода ($см^2$)
S_g	– геометрическая площадь поверхности электрода ($см^2$)
t	– время (с)
\bar{t}	– характеристичный временной параметр (с)
$t_{1/2}$	– время, требуемое для уменьшения исходной атомной доли вакансий вдвое (с)
t_1, t_2	– характеристичные параметры, отвечающие границам области нелинейного снижения функции шероховатости во времени (с)
t_{cr}	– момент начала процесса рекристаллизации электроположительного компонента (с)
t_{max}	– момент достижения максимальной силы тока на вольтамперограмме (с)
t_{nucl}	– время рекристаллизации (с)
T	– температура (К)
u	– переменная интегрирования (с)
\vec{v}, v	– вектор суммарной скорости смещения межфазной границы и его проекция ($см/с$)
v_A, v_B	– парциальные скорости растворения компонентов сплава

	(моль·см ⁻² ·с ⁻¹)
V^{CP}	– скорость смещения межфазной границы за счет селективного растворения электроотрицательного компонента (см/с)
$V^{ПД}$	– скорость смещения межфазной границы за счет поверхностной диффузии электроположительного компонента (см/с)
V_{Kirk}	– скорость смещения межфазной границы за счет эффекта Киркендалла (см/с)
V_m^{all}, V_m^{sol}	– молярные объемы сплава и раствора (см ³ /моль)
W	– диффузионный импеданс Варбурга (Ом)
$W_{R_f, \Omega, b}$	– фрактальная функция Вейерштрасса (см)
x	– латеральная координата (см); переменная величина
x_0	– длина прямоугольного электрода (см)
X	– характеристичный кинетический параметр (с, с/В)
y	– латеральная координата (см)
Y	– безразмерная сила тока
z	– нормальная координата (см)
Z_A	– число электронов, переносимых в реакции разряда/ионизации электроотрицательного компонента сплава
Z_B	– число электронов, переносимых в реакции разряда/ионизации электроположительного компонента сплава
$z_b(t)$	– функция движущейся межфазной границы сплав/раствор (см)
Z_A, Z_B	– коэффициенты селективного растворения
Z	– диффузионный импеданс Варбурга (Ом)
Z_f	– диффузионный импеданс Варбурга для электрода с идеально гладкой поверхностью (Ом)
β	– анодный коэффициент переноса заряда
γ	– численный параметр смещения межфазной границы сплав/раствор
$\tilde{\gamma}, \tilde{\tilde{\gamma}}$	– поправочные коэффициенты
Γ	– гамма-функция
δ	– толщина диффузионной зоны (нм, см, м)

$\delta_{\text{all}}, \delta_{\text{sol}}$	– толщина диффузионной зоны в сплаве и растворе (нм, см, м)
$\delta(z)$	– единичная дельта-функция
δ_{ik}	– символ Кронекера
Δ	– параметр возмущения локального перенапряжения (В·м)
$\varepsilon, \bar{\varepsilon}$	– высота и средняя высота неровностей поверхности (см)
η	– перенапряжение (мВ, В)
η'	– параметр в формуле для критического перенапряжения или потенциала (мВ, В)
η_{cr}	– критическое перенапряжение развития поверхности сплава (мВ, В)
η_{max}	– перенапряжение максимума вольтамперограммы (мВ, В)
$\eta_{\text{rev}}, \eta_{\text{irr}}$	– перенапряжение обратимой и необратимой ионизации электроотрицательного компонента сплава (В)
θ	– коэффициент (В ⁻¹)
$\theta(t)/\theta(\tau_A)$	– отношение, принимающее во внимание замедленное исчезновение вакансий на стоках разной природы
$\Theta(t)$	– транзитная функция
κ	– коэффициент эффективности стока вакансий
κ_{cr}	– критическая кривизна поверхности (см ⁻¹)
$\kappa(x,t)$	– локальная кривизна поверхности (см ⁻¹)
$\lambda, \bar{\lambda}$	– расстояние и среднее расстояние между соседними неровностями поверхности (нм, мкм, м)
$\lambda_{\text{min}}, \lambda_{\text{max}}$	– период коротковолновой и длинноволновой шероховатости поверхности (мкм)
Λ	– безразмерный характеристичный кинетический параметр
μ	– химический потенциал (кДж/моль)
ν	– скорость сканирования электродного потенциала (мВ/с, В/с)
ξ^{perc}	– характеристический размер перколяционной сетки (см)
ξ^{sj}	– переменная, отражающая неравновесность поверхностного слоя
$\xi(x)$	– функция двумерного неподвижного профиля поверхности (см)
$\xi(x,t)$	– функция двумерного движущегося профиля поверхности (см)

$\xi(x,y,t)$	– функция трехмерного движущегося профиля поверхности (см)
ρ_{η}, ρ_E	– предлогарифмический множитель в формуле для критического перенапряжения или потенциала (мВ, В)
σ_{\square}	– суммарная мощность источников и стоков вакансий
σ	– удельная поверхностная энергия сплава (Дж/м ²)
τ	– безразмерное время; продолжительность процесса (с)
τ_{\square}	– среднее время жизни моновакансий (с)
τ_A	– переходное время (с)
$\tau_{A^{z_{A^+}}}$	– формальный параметр, равный переходному времени катодного восстановления ионов $A^{z_{A^+}}$ (с)
ν	– безразмерная скорость сканирования потенциала
φ	– поправочная функция
$\varphi'_I, \varphi''_I, \varphi'''_I$	– поправочные функции твердофазной адсорбции
$\varphi'_II, \varphi''_II, \varphi'''_II$	– поправочные функции шероховатости
$\varphi'_III, \varphi''_III, \varphi'''_III$	– поправочные функции смещения межфазной границы
$\varphi'_IV, \varphi''_IV, \varphi'''_IV$	– поправочные функции релаксации дефектности поверхностного слоя
ϕ	– фазовый сдвиг фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта
Φ	– функция изотермы твердофазной равновесной адсорбции
χ	– параметр межатомных взаимодействий в сплаве
Ω	– максимальное число индивидуальных гармоник фрактальной функции Вейерштрасса
ω	– частота переменного тока (Гц); частота колебаний гофрированного поверхностного профиля (см ⁻¹)
ϖ	– геометрическая характеристика поверхностного профиля
Ψ	– концентрационно-зависимая функция в формуле для критического перенапряжения или потенциала (мВ, В)
ζ	– индекс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Preparation of high pure zinc for electronic applications using selective evaporation under vacuum / S. T. Ali [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2012. – V. 85. – P. 178-182.
2. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu-Pb binary alloy in vacuum distillation / C. Zhang [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2015. – V. 405. – P. 68-72.
3. Ma Y. Separation and recovery of zinc from copper-based alloy scraps under vacuum conditions / Y. Ma, K. Qiu // Vacuum. – 2014. – V. 106. – P. 5-10.
4. Troiani H. E. In situ optical microscopy study of a phase transformation induced by the dezincification of beta Cu-Zn / H. E. Troiani, A. Baruj // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 454-455. – P. 441-445.
5. Sun Y. New preparation method of porous copper powder through vacuum dealloying / Y. Sun, Y. Ren // Vacuum. – 2015. – V. 122, Part A. – P. 215-217.
6. Sun Y. New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu-Zn alloys / Y. Sun, Y. Ren, K. Yang // Materials Letters. – 2016. – V. 165. – P. 1-4.
7. Мурзин С. П. Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов / С. П. Мурзин // Компьютерная оптика. – 2011. – Т. 35, № 2. – С. 175-179.
8. Мурзин С. П. Определение условий образования нанопористых структур металлических материалов лазерным воздействием / С. П. Мурзин // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). – 2014. – № 5-2 (47). – С. 67-74.
9. Pickering H. W. De-alloying at elevated temperatures and at 298 K – similarities and differences / H. W. Pickering, Y. S. Kim // Corrosion Science. – 1982. – V. 22, Is. 7. – P. 621-635.

10. Pershin S. M. Laser ablation of alloys : selective evaporation model / S. M. Pershin, V. N. Lednev, A. F. Bunkin // *Phys. Wave Phenom.* – 2011. – V. 19, Is. 4. – P. 261-274.
11. Физика селективного испарения компонентов при лазерной абляции нержавеющей сталей / С. М. Першин [и др.] // *Квантовая электроника.* – 2012. – Т. 42, № 7. – С. 605-611.
12. Сангвал К. Травление кристаллов : теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М. : Мир, 1990. – 492 с.
13. Principles of corrosion engineering and corrosion control / Ed. Z. Ahmad. – Oxford (UK) : Butterworth-Heinemann, 2006. – 656 p.
14. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов / И. И. Реформатская [и др.] // *Защита металлов.* – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 472-480.
15. Тарасова Н. В. Селективное растворение гетерофазной поверхности углеродистых сталей при анодной поляризации / Н. В. Тарасова, С. Н. Салтыков // *Успехи современного естествознания.* – 2007. – № 5. – С. 105-107.
16. Culpan E. A. The detection of selective phase corrosion in cast nickel aluminium bronze by acoustic emission techniques / E. A. Culpan, A. G. Foley // *J. Materials Science.* – 1982. – V. 17, Is. 4. – P. 953-964.
17. Степанов А.Н. Кинетика структурно-избирательного растворения гетерофазных никель-кадмиевых сплавов / А. Н. Степанов, И. А. Казаринов, А. В. Чеботарев // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35, № 8. – С. 978-981.
18. Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and oxide films / Ed. A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel. – Weinheim (Germany) : Wiley-VCH, 2003. – 755 p.
19. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals / D. Landolt. – Lausanne (Switzerland) : EPFL Press, 2007. – 632 p.

20. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов / И. К. Маршаков. – Воронеж : изд-во Воронеж. ун-та, 1983. – 168 с.
21. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков [и др.] – Воронеж : изд-во Воронеж. ун-та, 1988. – 208 с.
22. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – М. : Metallurgia, 1984. – 400 с.
23. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation / A. Vvedenskii [et al.] // Corrosion Science. – 2007. – V. 49, Is. 12. – P. 4523-4541.
24. Vvedenskii A. V. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products / A. V. Vvedenskii, S. N. Grushevskaya // Corrosion Science. – 2003. – V. 45, Is. 10. – P. 2391-2413.
25. Uhlig's Corrosion Handbook / Ed. R. W. Revie. – Hoboken (USA) : Wiley, 2011. – 1296 p.
26. Dezincification of brass and its control – an overview / S. Selvaraj [et al.] // Corrosion Reviews. – 2011. – V. 21, Is. 1. – P. 41–74.
27. Burzyńska L. The corrosion of Cu-47.3 at.% Zn brass in aerated 1.0 M HCl / L. Burzyńska, A. Maraszewska, Z. Zembura // Corrosion Science. – 1996. – V. 38, Is. 2. – P. 337-347.
28. Sohn S. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys / S. Sohn, T. Kang // J. Alloys Compounds. – 2002. – V. 335, Is. 1-2. – P. 281-289.
29. Assouli B. Characterization and control of selective corrosion of α , β' -brass by acoustic emission / B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi // NDT & E International. – 2003. – V. 36, Is. 2. – P. 117-126.
30. Liberto R. C. N. Selective corrosion of 550 °C aged Cu₁₀Ni-3Al-0.3Fe alloy in NaCl aqueous solution / R. C. N. Liberto, R. Magnabosco, N. Alonso-Falleiros // Corrosion Science. – 2011. – V. 53, Is. 5. – P. 1976-1982.

31. Abraham G. J. MIC failure of cupronickel condenser tube in fresh water application / G. J. Abraham, V. Kain, G. K. Dey // *Engineering Failure Analysis*. – 2009. – V. 16, Is. 3. – P. 934-943.
32. Zhu X. Characteristics and formation of corrosion product films of 70Cu-30Ni alloy in seawater / X. Zhu, T. Lei // *Corrosion Science*. – 2002. – V. 44, Is. 1. – P. 67-79.
33. Corrosion behavior of aluminum bronze under thin electrolyte layers containing artificial seawater / Y. Chen [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10, Is. 11. – P. 9056-9072.
34. Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys : understanding, performance, and testing / E. Ghali. – Hoboken : Wiley, 2010. – 719 p.
35. Effect of Ag-Au composition and acid concentration on dealloying front velocity and cracking during nanoporous gold formation / Y. K. Chen-Wiegart [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, Is. 15. – P. 5561-5570.
36. Newman R. C. A revised interpretation of ultra-fast stress corrosion cracking experiments by Serebrinsky and Galvele / R. C. Newman, N. A. Senior // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52, Is. 4. – P. 1541-1544.
37. Newman R. C. Dealloying. In book: *Shreir's Corrosion* / R.C. Newman. – Oxford : Elsevier, 2010. – P. 801-809.
38. Parthasarathi A. Stress corrosion of Cu-Zn and Cu-Zn-Ni alloys : the role of dealloying / A. Parthasarathi, N. W. Polan // *Metallurgical Transactions A*. – 1982. – V. 13, Is. 11. – P. 2027-2033.
39. The relationship between dealloying and transgranular stress-corrosion cracking of Cu-Zn and Cu-Al alloys / K. Sieradzki [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134, Is. 7. – P. 1635-1639.
40. Chen L. Dealloyed nanoporous metals / L. Chen, X. Lang, M. Chen // In book : *Nanoporous materials. Synthesis and applications*. Ed. Q. Xu. – N.-Y. (USA): CRC Press : 2013. – P. 125-182.

41. Nanoporous gold: from an ancient technology to a high-tech material / A. Wittstock [et al.]. – Cambridge (UK) : RSC Publishing, 2012. – 252 p.
42. Erlebacher J. Dealloying of binary alloys evolution of nanoporosity. In book: Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology (chapter 320) / Ed. J. A. Schwarz, I. Cristian. – N.-Y. (USA) : CRC Press, 2004. – P. 893-902.
43. Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures / H.-J. Qiu [et al.] // Corrosion Science. – 2015. – V. 92. – P. 16–31.
44. Raney M. Method of producing finely divided nickel / M. Raney // U.S. Patent. 1927. № 1628190.
45. Awadh S. M. Selective dissolution of alpha brass in acid noncomplexing media / S. M. Awadh, F. M. Al Kharafi, B. G. Ateya // J. Electrochem. Soc. – 2009. – V. 156, Is. 3. – P. C114-C121.
46. In situ scanning-tunneling-microscope observation on dissolution of a Cu-20Zr film / L. U. Haibo / J. Mater. Sci. Technol. – 2005. – V. 21, Is. 3. – P. 311-314.
47. Tamman G. Die chemischen und galvanischen eigenschaften von mischkristallreihen und ihre atom-verteilung / G. Tamman // Z. Anorg. Chem. – 1919. – V. 107, № 1. - S. 289-308.
48. Tamman G. Behavior of gold and its alloys with silver and copper toward nitric and sulphuric acid / G. Tamman, E. Brauns // Z. Anorg. Chem. – 1931. – V. 200, № 1. – P. 209-231.
49. Ключко М.А. Электрохимическое поведение сплавов золота с медью / М.А. Ключко, В.К. Никишина // Ж. неорг. хим. – 1957. – Т. 2, № 11. – С. 2598-2608.
50. Pickering H. W. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal / H. W. Pickering, C. Wagner // J. Electrochem. Soc. – 1967. – V. 114, № 7. – P. 698-706.
51. Pickering H. W. Volume diffusion during anodic dissolution of a binary alloy / H. W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1968. – V. 115, № 2. – P. 143-147.

52. Parks B.W. The difference in the electrochemical behavior of the ordered and disordered phases of Cu₃Au / B.W. Parks, I.D. Fritz, H.W. Pickering // Scripta Met. – 1989. – V. 23, № 6. – P. 951-956.
53. Sun L. Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying / L. Sun, C.-L. Chien, P. C. Searson / Chem. Mater. – 2004. – V. 16, Is. 16. – P. 3125-3129.
54. Fabrication of free-standing nanoporous silver by selectively dissolving gold from gold-silver alloys via a novel converse dealloying method / T. Chen [et al.] / Electrochem. Commun. – 2011. – V. 13, Is. 10. – P. 1086-1089.
55. Fabrication of nanoporous manganese by laser cladding and selective electrochemical de-alloying / Y. Gu // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257, Is. 8. – P. 3211–3215.
56. Кичигин В. И. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на Co₂Si-электроде в растворах серной кислоты / В. И. Кичигин, А. Б. Шеин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 2. – С.218-224.
57. Кичигин В. И. Анодное поведение Co₂Si-электрода. Уточненная модель селективного растворения кобальта / В. И. Кичигин, А. Б. Шеин // Вестник Пермского университета. Серия : Химия. – 2013. – № 3 (11). – С. 22-26.
58. Бокштейн Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман. – М. : Metallurgia, 1986. – 224 с.
59. Gerischer H. Uber das elektrochemische verhalten von kupfer-gold-legierungen und den mechanismus der spannugs corrosion / H. Gerischer, H. Rickert // Z. Metallkunde. – 1955. – Bd. 46, № 9. – S. 681-689.
60. Бобринская Е. В. Твердофазная поверхностная адсорбция в системах Ag-Au | F⁻, H₂O и Ag-Au | ClO₄⁻, H₂O : учет неидеальности твердого раствора / Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1102–1106.

61. Особенности строения двойного электрического слоя на механически обновляемых электродах из сплава Au-Ag в водных растворах поверхностно-неактивного электролита / В. А. Сафонов [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 957-968.
62. Surface segregation of silver atoms on Au-Ag alloys according to data of laser-heating induced temperature potential shifts, XPS and conventional electrochemical methods / Manzhos R. A. [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2013. – V. 704. – P. 175-182.
63. Pickering H. W. The surface roughening of a Cu-Au alloy during electrolyte dissolution / H. W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1968. – V. 115, № 7. – P. 690-694.
64. Holliday I. E. A soft X-ray study of the near surface composition of Cu₃₀Zn alloy during simultaneous dissolution of its components / I. E. Holliday, H. W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1973. – V. 120, № 4. – P. 470-475.
65. Rambert S. Anodic dissolution of binary single phase alloys. II. Behaviour of Cu-Pd, Ni-Pd and Ag-Au in LiCl / S. Rambert, D. Landolt // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 31, № 11. – P. 1433-1441.
66. Pickering H. W. Formation of new phases during anodic dissolution of Zn-rich Cu-Zn alloys / H. W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1970. – V. 117, № 1. – P. 8-15.
67. Fort W. C. Elucidation of the mechanism of dezincification by Auger electron spectroscopy in combination with electrochemical methods / W. C. Fort, E. D. Verink // Marine Corrosion and Failing : Proc. 4th Int. Conf. – London, 1976. – P. 179-185.
68. Barr T. L. Studies of the low temperature oxidation of alloys by X-ray photoelectron spectroscopy : Cu-Zn / T. L. Barr, I. I. Hackerberg // Appl. Surf. Sci. – 1982. – V. 10, № 4. – P. 523-545.
69. Jung D.-Y. Electrochemical and structural studies of the selective dissolution of Al-Cu alloys / D.-Y. Jung, M. Metzger // J. Electrochem. Soc. – 1982. – V. 129, № 8. – P. 319-320.

70. Belovo A. I. An Auger-SEM study of the corrosion of β -brass alloyed with tin / A. I. Belovo, K. G. Baikerikas, R. S. Hansen // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1984. – V. 2, № 2. – P. 784-786.
71. Gniewek I. The effect of noble metal additions upon the corrosion of copper : an Auger-spectroscopic study / I. Gniewek [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1978. – V. 125, № 1. – P. 17-23.
72. Laurent I. Anodic dissolution of binary single phase alloys of subcritical potential / I. Laurent, D. Landolt // Electrochim. Acta. – 1991. – V. 36, № 1. – P. 49-58.
73. Landolt D. Contributions of surface analysis to corrosion science : selective dissolution and oxidation phenomena in alloy corrosion / D. Landolt // Surf. Interface Analysis. – 1990. – V. 15, Is. 7. – P. 395-404.
74. Initial corrosion observed on the atomic scale / F. U. Renner [et al.] // Nature letters. – 2006. – V. 439, № 9. – P. 707-710.
75. Pickering H. W. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential / H. W. Pickering, P. J. Byrne // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118, № 2. – P. 209-215.
76. Kaiser H. Mechanismen der selektiven elektrolytischen corrosion homogener legierungen / H. Kaiser, H. Kaesche // Werkst. Korros. – 1980. – Bd. 31, № 5. – S. 347-357.
77. Moffat T. P. Electrochemical and scanning tunneling microscopic study of dealloying of Cu₃Au / T. P. Moffat, F.-R. F. Fau, A. J. Bard // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138, №11. – P. 3224-3235.
78. Corcoran S. G. The morphology of alloy corrosion / S. G. Corcoran // Proceedings of the Symposium on Critical Factors in Localized Corrosion III. Boston, Mass. : Electrochemical Society, 1999. – P. 500-507.
79. Selective dissolution of copper from Au-rich Cu-Au alloys : an electrochemical STM study / S. J. Chen [et al.] // Surface Sci. – 1993. – V. 292, № 3. – P. 289-297.

80. Dealloying below the critical potential / K. Wagner [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144, № 10. – P. 3545-3555.
81. Fritz J. D. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys : TEM and current transient study / J. D. Fritz, H. W. Pickering // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – V. 138, No. 11. – P. 3209-3218.
82. Forty A. J. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys / A. J. Forty // *Gold. Bull.* – 1981. – V. 14, № 1. – P. 25-35.
83. Kabius B. A micromorphological study of selective dissolution of Cu from Cu,Pd-alloys / B. Kabius, H. Kaiser, H. Kaesche // *Surface, Inhib. And Passiv. : Proc. Int. Symp. Honor. N. Hackerman on his 75th Birthday, San Diego, 1986.* – Pennington (N.Y.), 1986. – P. 562-573.
84. Forty A. J. A Possible model for corrosion pitting and tunneling in noble metal alloys / A. J. Forty, G. Rowlands // *Phyl. Mag.* – 1981. – V. 43A, № 1. – P. 171-188.
85. Forty A. I. A micromorphological study of the dissolution of silver-gold in nitric acid / A. I. Forty, P. Durkin // *Phil. Mag.* – 1980. – V. 24, № 3. – P. 295-318.
86. Swann P. R. Mechanism of corrosion tunneling with special reference to Cu₃Au // *Corrosion (USA).* – 1969. – V. 25, № 4. – P. 147-150.
87. Real time scanning tunneling microscopy of anodic dissolution of copper / Y. C. Wu // *Surface Science.* – 1991. – V. 246, Is. 1. – P. 468-476.
88. Pickering H. W. Partial currents during anodic dissolution of Cu-Zn alloys at constant potential / H. W. Pickering, P. J. Byrne // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – V. 116, № 11. – P. 1492-1496.
89. Pryor M. I. The mechanism of dealloying of copper solid solutions and intermetallic phases / M. I. Pryor, I. C. Fister // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – V. 131, № 6. – P. 1230-1235.
90. Keir D. S. The dealloying of copper-manganese alloy / D. S. Keir, M. I. Pryor // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – V. 127, № 10. – P. 2138-2144.

91. Gardiazabal I. I. Selective dissolution of Cd-Mg alloys : I. Static samples / I. I. Gardiazabal, I. R. Galvele // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V. 127, № 2. – P. 255-258.
92. Kaiser H. Untersuchungen zum umwandlungsverhalten von InSn-legierungen bei selektiver corrosion / H. Kaiser // Werkst. Korros. - 1989. – Bd. 40, № 1. – S. 1-6.
93. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films / M. Stein [et al.] // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 43, Is. 1-2. – P. 223-226.
94. Pugh D. V. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying / D. V. Pugh, A. Dursun, S. G. Corcoran // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V. 152, Is. 11. – P. B455-B459.
95. Маршаков И. К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений / И. К. Маршаков // Коррозия и защита от коррозии. – М., 1971. – С. 138-155. – (Итоги науки и техники / ВИНТИ ; Т. 1).
96. Маршаков И. К. Механизм избирательной коррозии медноцинковых сплавов / И. К. Маршаков, В. П. Богданов // Журн. физ. хим. – 1963. – Т. 37, № 12. – С. 2767-2769.
97. Маршаков И. К. Избирательное растворение β -латуней с фазовым превращением в поверхностном слое / И. К. Маршаков, Н. В. Вязовикина // Защита металлов. – 1978. – Т. 14, № 4. – С. 410-415.
98. Лосев В. В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В. В. Лосев, А. П. Пчельников // Электрохимия. – М., 1979. – С. 62-131. – (Итоги науки и техники / ВИНТИ ; Т. 15).
99. Вязовикина Н. В. Некоторые закономерности избирательного растворения сплавов системы Ag-Au / Н. В. Вязовикина, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 656-660.
100. Hultquist G. Surface ennoblement by dissolution of Cu, Ag and Zn from single phase gold alloys / G. Hultquist, H. Hero // Corrosion Sci. – 1984. – V. 24, № 9. – P. 789-805.

101. Гамбург И. Д. Кинетические закономерности быстрой первой стадии ионизации меди из сплава медь-золото / И. Д. Гамбург, А. И. Молодов // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 9. – С. 1125-1129.
102. Лосев В. В. Исследование растворения сплавов в активном состоянии нестационарными электрохимическими методами / В. В. Лосев, А. П. Пчельников, А. И. Маршаков // Электрохимия. – М., 1984. – С. 77-124. – (Итоги науки и техники / ВИНТИ ; Т. 21).
103. Изучение импульсным потенциостатическим методом селективного анодного растворения бинарного сплава в условиях стадийной ионизации его электроотрицательного компонента / А. И. Маршаков [и др.] // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, № 3. – С. 325-333.
104. Особенности селективного растворения Ag,Au-сплавов с высоким содержанием серебра / А. В. Введенский [и др.] // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 346-352.
105. Кинетика анодной декристаллизации серебра в ходе образования и реорганизации обогащенного золотом поверхностного слоя их сплава / И. В. Анохина [и др.] // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 3-12.
106. Toivanen R. O. Vacancies in slow dezincification of brass / R. O. Toivanen, I.-P. Hirvanen // Innovation and Technological Transfer Corrosion Counter. Proc. 11th Int. Corros. Congr. – Milano, 1990. – V. 5. – P. 97-104.
107. Ligament coarsening in nanoporous gold : insights from positron annihilation study / R. N. Viswanath [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102, Is. 25. – P. 253101.
108. On the scaling behavior of hardness with ligament diameter of nanoporous-Au : constrained motion of dislocations along the ligaments / R. N. Viswanath [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104, Is. 23. – P. 233108.
109. Defects evolution in nanoporous Au(Pt) during dealloying / P. Gao [et al.] // Scripta Materialia. – 2016. – V. 113. – P. 68-70.

110. Астахов И. И. Электрохимическая инжекция вакансий в электроды / И. И. Астахов, Г. Л. Теплицкая, Б. Н. Кабанов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 8. – С. 1174-1182.
111. Введенский А. В. Термодинамика и кинетика селективного растворения бинарных твердых растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Введенский Александр Викторович. – Воронеж, 1994. – [Ч. 1.] – 354 с.
112. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М. : Мир, 1974. – 552 с.
113. Bard A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. 2nd ed. / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – N.-Y. (USA) : Wiley, 2000. – 856 p.
114. Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высш. школа, 1983. – 400 с.
115. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 857 с.
116. Маршаков А. И. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом / А. И. Маршаков, А. П. Пчельников, В. В. Лосев // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 356-360.
117. Тутукина Н. М. Анодное окисление сплава Ag₃₀Zn в растворе KNO₃ / Н. М. Тутукина, В. Ю. Кондрашин, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1989. – Т. 24, № 6. – С. 920-924.
118. Balakrishnan K. Anodic behavior of brass – a ring-disc study / K. Balakrishnan, V. K. Venlatesan // Werkst. Korros. – 1978. – Bd. 29, № 2. – S. 113-122.
119. Пчельников А. П. Изучение потенциостатическим методом твердофазной диффузии электроотрицательного компонента в процессе селективного растворения сплавов Pb-In; Ag-Cd; Sn-Zn; Sn-In / А. П. Пчельников, А. И. Маршаков, В. В. Лосев // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 7. – С. 949-953.

120. Пчельников А. П. Закономерности селективного растворения сплавов / А. П. Пчельников // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 592-602.
121. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1979. – 343 с.
122. Oldham K. B. Modification of the Cottrell equation to account for electrode growth, application to diffusion data in the Ag-Au system / K. B. Oldham, D. O. Raleigh // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118, № 2. – P. 252-255.
123. Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys / C. Wagner // J. Electrochem. Soc. – 1952. – V. 99, Is. 2. – P. 369-380.
124. Lantelme F. Electrochemical study of the diffusion at solid state. Gold-copper system / F. Lantelme, S. Belaidonni // Electrochim. Acta. – 1981. – V. 26, № 9. – P. 1225-1236.
125. Lantelme F. Chronoamperometric determination of solid state diffusion coefficients in copper-gold alloys using a molten salt electrolyte / F. Lantelme, M. Chemla // Z. Naturforsch. – 1983. – N38A. – P. 106-115.
126. Введенский А. В. Анодное растворение гомогенных сплавов при ограниченной мощности вакансионных стоков / А. В. Введенский, И. К. Маршаков, В. Н. Стороженко // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 459-472.
127. Стороженко В. Н. Роль неравновесной вакансионной подсистемы при анодном растворении сплавов систем Cu-Pd, Cu-Au, Ag-Pd и Ag-Au : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Стороженко Валентина Николаевна. – Воронеж, 1993. – 48 с.
128. Введенский А. В. Селективное растворение сплавов при конечной мощности стоков вакансий. Хроноамперометрия / А. В. Введенский, В. Н. Стороженко, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 693-703.
129. Введенский А. В. Селективное растворение сплавов при конечной мощности стоков вакансий. Хронопотенциометрия / А. В. Введенский, В.

- Н. Стороженко, И. К. Маршаков // Защита металлов. - 1994. - Т. 30, № 1. - С. 20-27.
130. О кинетике анодного растворения сплавов системы Ag-Au / И. В. Анохина [и др.] // Защита металлов. - 1986. - Т. 22, № 5. - С. 705-706.
131. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов / С. З. Бокштейн. - М. : Metallurgiya, 1971. - 496 с.
132. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. - М. : Metallurgiya, 1978. - 248 с.
133. Кукк Ю. А. Потенциалы нулевого заряда сплавов системы серебро-золото. I / Ю. А. Кукк, Ж. Клавилье // Электрохимия. - 1977. - Т. 13, № 6. - С. 841-844.
134. Substrate-induced strain of UPD monolayers and 2-dimensional, 3-dimensional transition in metal electrodeposition / G. Staikov [et al.] // J. Electroanal. Chem. - 1993. - V. 349, № 1-2. - P. 355-363.
135. Gao X. Potential-dependent reconstruction at ordered Au(100)-aqueous interfaces as probed by atomic-resolution scanning tunneling microscopy / X. Gao, A. Hamelin, M. W. Weaver // Phys. Rev. Lett. - 1991. - V. 67, № 5. - P. 618-621.
136. McNaught A. D. Compendium of chemical terminology. / A. D. McNaught, A. Wilkinson. - N.-Y. (USA) : Blackwell Science, 1997. - 464 p.
137. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. - 1938. - V. 60, № 2. - P. 309-319.
138. Trasatti S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O. A. Petrii // Pure & Appl. Chem. - 1991. - V. 63, № 5. - P. 711-734.
139. Trasatti S. Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O. A. Petrii // J. Electroanal. Chem. - 1992. - V. 327, № 1-2. - P. 353-376.
140. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О. А. Петрий // Электрохимия. - 1993. - Т. 29, № 4. - С. 557-575.

141. Influence of surface pretreatment of bismuth and cadmium electrodes to the electric double layer and adsorption characteristics of organic compounds / E. Lust [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, № 19. – P. 2861-2879.
142. Vallete G. Inner-layer capacity at the PZC for perfect (111), (100) and (100) faces of silver. Surface area and capacitance contributions of superficial defects for real electrodes / G. Valette // *J. Electroanal. Chem.* – 1987. – V. 224, № 1-2. – P. 285-294.
143. Зелинский А. Г. Емкость двойного слоя поликристаллического серебра / А. Г. Зелинский, Р. Ю. Бек // *Электрохимия.* – 1978. – Т. 14, № 12. – С. 1825-1829.
144. Jarzâbek G. On the real surface area of smooth solid electrodes // G. Jarzâbek, Z. Borkowska // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, № 19. – P. 2915-2918.
145. Электрохимическая оценка развитой шероховатости гальванических никелевых покрытий / А. Н. Подобаев [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 395-401.
146. Popov A. Structural aspects of electrochemical adsorption on quasi-perfect silver and cadmium electrodes / A. Popov // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V. 40, № 5. – P. 551-559.
147. Woods R. Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area / R. Woods // *J. Electroanal. Chem.* – 1974. – V. 49, № 2. – P. 217-226.
148. Вашкялис А. Определение величины поверхности серебра путем электрохимического осаждения монослоя свинца / А. Вашкялис, О. Демонтайте // *Электрохимия.* – 1978. – Т. 14, № 8. – С. 1213-1215.
149. Rodriguez J. F. Determination of the surface area of the gold electrodes by iodine chemisorption / J. F. Rodriguez, T. Mebrahtu, M. P. Soriaga // *J. Electroanal. Chem.* – 1987. – V. 233, № 1-2. – P. 283-289.
150. Electrochemical determination of roughness of silver electrodes / A. J. Motheo [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1993. – V. 4, Is 3. – P. 122-127.

151. McDonald D. D. *Transient techniques in electrochemistry* / D. D. McDonald. – N.-Y. (USA) : Plenum Press, 1997. – 623 p.
152. Арутюнов П. А. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии / П. А. Арутюнов, А. Л. Толстихина, В. Н. Демидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65, № 9. – С. 27-37.
153. Go J-Y. A study on ionic diffusion towards self-affine fractal electrode by cyclic voltammetry and atomic force microscopy / J-Y. Go, S-I. Pyun, Y-D. Hahn // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – V. 549. – P. 49-59.
154. Данилов А. И. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия в электрохимии поверхности / А. И. Данилов // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 8. – С. 818-833.
155. Hideki Y. In situ scanning tunneling microscopy of GaAs(001), (111)A and (111)B surfaces in sulfuric acid solution / Y. Hideki, Y. Shueh-Lin, I. Kingo // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68, № 11. – P. 1473-1475.
156. Green J.-B. Examination of electrochemical interfaces with scanning probe microscopy / J.-B. Green // *Interface.* – 1997. – V. 6, № 1. – P. 60-61.
157. Extending Raman spectroscopy and STM on in-situ study of electrochemical interfaces of practical importance / Q. J. Huang [et al.] // *Lanzhon daxue xuebao. Ziran kexue ban.* – 1997. – V. 33. – P. 183-184.
158. Czerwinski F. Atomic force microscopy study of surface morphology of zinc-iron electrodeposition / F. Czerwinski, K. Kondo, J. A. Szpunar // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 144, № 2. – P. 481-484.
159. Sequential in situ STM imaging of electrodissolving copper in different aqueous acid solutions / M. E. Vela [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 43, № 1-2. – P. 3-12.
160. Касаткин Э. В. Исследование локальной топографии и энергетической неоднородности монокристаллических и текстурированных Pt-поверхностей методами электрохимической сканирующей туннельной

- микроскопии и спектроскопии / Э. В. Касаткин, Е. Б. Небурчилова // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 10. – С. 1154-1165.
161. Extending an in situ scanning tunneling microscopic study to rough electrode surfaces – iodine adsorption at silver electrodes / С. Н. Shi [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2000. – V. 158, № 1-2. – P. 11-15.
162. In-situ STM characterization of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation / L. A. Kibler [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2000. – V. 484, № 1. – P. 73-82.
163. Наноструктурный анализ зеркально-гладких блестящих цинковых покрытий / Н. Д. Николич [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 1245-1251.
164. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии / Н. А. Зайченко [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 5-14.
165. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В. И. Васильева [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 51.
166. Nayar S. K. Surface reflection : physical and geometrical perspectives / S. K. Nayar, E. Ikeuchi, T. Kanade // IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1991. – V. 13, Is. 7. – P. 611-634.
167. Tong W. M. Kinetics of surface growth : phenomenology, scaling, and mechanisms of smoothing and roughening / W. M. Tong, R. S. Williams // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1994. – V. 45. – P. 401-438.
168. Surface roughness scaling of plasma polymer films / G. W. Collins [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 73, № 5. – P. 708-711.
169. Zipin R. B. The height sensitive surface roughness parameters / R. B. Zipin // Appl. Surf. Sci. – 1981. – V. 9, № 1-4. – P. 266-287.

170. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М. : Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
171. Sokirko A. V. The voltammetric response of a conical electrode // A. V. Sokirko, K. B. Oldham // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – V. 430, № 1-2. – P. 15-24.
172. Wein O. Dynamics of electrodiffusion friction probes. I. Shape-dependent potentiostatic transient / O. Wein, V. Sobolik // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* – 1997. – V. 62, № 3. – P. 397-419.
173. Wein O. Dynamics of electrodiffusion friction probes. II. Shape-dependent impedance / O. Wein, V. Sobolik, J. Tihon // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* – 1997. – V. 62, № 3. – P. 420-441.
174. Cooper J. A. Channel electrodes. A review / J. A. Cooper, R. G. Compton // *Electroanalysis.* – 1998. – V. 10, № 3. – P. 141-155.
175. Li Z. Chaos during the reduction of iodate in alkaline solution : geometrical effect of the electrode / Z. Li, J. Cai, S. Zhou // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, № 9. – P. 1539-1542.
176. The effect of surface roughness on the hydrogen evolution kinetics with mild steel and nickel electrodes / A. P. Brown [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1982. – V. 27, № 5. – P. 557-560.
177. Ramanauskas R. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on copper single crystal electrodes in alkaline solutions / R. Ramanauskas, I. Jurgaitiene, A. Vaškelis // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, № 2. – P. 191-195.
178. Effect of the Cu electrode formation conditions and surface nano-scale roughness on formaldehyde anodic oxidation / A. Vaškelis [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49, № 9-10. – P. 1613-1621.
179. The role of surface morphology on the electrocatalytic reduction of organic halides on mono- and polycrystalline silver / S. Ardizzone [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V. 48, № 25-26. – P. 3789-3796.
180. Манжос Р.А. Влияние фактора шероховатости платинированных платиновых электродов на взаимодействие монооксида углерода с

- предварительно адсорбированным кислородом / Р. А. Манжос, Ю. М. Максимов, Б. И. Подловченко. – Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 636-643.
181. Морозов М.В. Влияние шероховатости поверхности на электрохимическую активность никелевых электродов / М. В. Морозов, А. Х. Гильмутдинов, М. Х. Салахов // Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки. – 2013. – Т. 155, № 1. – С. 119-126.
182. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий Тiсарсон-Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор / И. В. Сухорукова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 3. – С. 53-61.
183. Cleavage of the C-C bond during the electrooxidation of 1-propanol and 2-propanol : effect of the Pt morphology and of codeposited Ru / I. A. Rodrigues [et al.] // Langmuir. – 1997. – V. 13, № 25. – P. 6829-6835.
184. Electrocatalytic oxidation of CO on Ru(0001) surfaces : the influence of surface disorder / J. Lee [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4, № 8. – P. 1393-1397.
185. Menshykau D. Influence of electrode roughness on cyclic voltammetry / D. Menshykau, I. Streeter, R. G. Compton // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, Is. 37. – P. 14428-14438.
186. Menshykau D. Influence of electrode roughness on stripping voltammetry : mathematical modeling and numerical simulation / D. Menshykau, R. G. Compton // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, Is. 35. – P. 15602-15620.
187. Hamelin A. Some electrochemical consequences of potential-induced surface reconstruction on Au(100) : double-layer nonuniformity and electrode kinetics / A. Hamelin, L. Stoicoviciu // J. Electroanal. Chem. - 1994. - V.365, №1-2. - P.47-57.

188. Влияние шероховатости подложки на адсорбционную активность микро- и наноразмерных пленок хитозана / В. Н. Симонов [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 316-324.
189. Адгезионные свойства жидкокристаллических полимерных систем при взаимодействии с субстратами с различной шероховатостью / Т. В. Бранцева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56, № 6. С. 660-669.
190. Surface roughness of bismuth, antimony and cadmium electrodes / E. Lust [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 44, № 2-3. – P. 373-383.
191. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes / T. Pajkossy // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – V. 364, № 1-2. – P. 111-125.
192. Kerner Z. Impedance of rough capacitive electrodes : the role of surface disorder / Z. Kerner, T. Pajkossy // *J. Electroanal. Chem.* - 1998. V. 448, № 1. - P. 139-142.
193. Kerner Z. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes / Z. Kerner, T. Pajkossy // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 46, № 2-3. – P. 207-211.
194. Bidóial E. D. Pt|HClO₄ interface CPE : influence of surface roughness and electrolyte concentration / E. D. Bidóial, L. O. S. Bulhões, R. C. Rocha-Filho // *Electrochim. Acta.* – 1994. – V. 39, № 5. – P. 763-769.
195. Rammelt U. On the application of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes / U. Rammelt, G. Reinhard // *Electrochim. Acta.* – 1990. – V. 35, № 6. – P. 1045-1049.
196. Pound B. G. The effect of surface roughness on the ac impedance of palladium in sulphuric acid / B. G. Pound // *Electrochim. Acta.* – 1993. – V. 38, № 14. – P. 2021-2027.
197. Bandyopadhyay S. Interface impedance in gels with fractally grown copper electrode / S. Bandyopadhyay, D. Chakravorty // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1996. – V. 65, № 12. – P. 4081-4083.

198. Abdel-Aziz M. H. Mass and heat transfer behavior of a rough vertical vibrating cylinder in relation to annular electrochemical and catalytic reactor design / M. H. Abdel-Aziz, I. Nirdosh, G. H. Sedahmed // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2014. – V. 72. – P. 595-601.
199. Mahato B. K. Effect of surface roughness on mass transfer / B. K. Mahato, L. W. Shemilt // *Chem. Engin. Sci.* – 1968. – V. 23, № 2. – P. 183-185.
200. Wuttig M. On the influence of surface roughness on the determination of diffusion constants / M. Wuttig // *Scripta Metallurgica.* – 1969. – V. 3, № 3. – P. 175-177.
201. Fouad M. G. Mass-transfer rates at rough surfaces / M. G. Fouad, A. A. Zatout // *Electrochim. Acta.* – 1969. – V. 14, № 9. – P. 909-919.
202. Dawson D. A. Mass transfer at rough surfaces / D. A. Dawson, O. Trass // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* – 1972. – V. 15, № 7. – P. 1317-1336.
203. Poulson B. Mass transfer from rough surfaces / B. Poulson // *Corrosion Sci.* – 1990. – V. 30, № 6-7. – P. 743-746.
204. Characterization of the PPO dense membrane prepared at different temperatures by ESR, atomic force microscope and gas permeation / K. C. Khulbe [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 126, Is. 1. – P. 115-122.
205. Gronda A. M. Mass transfer in corrugated membranes / A. M. Gronda, S. Buechel, E. L. Cussler // *J. Membr. Sci.* – 2000. – V. 165, Is. 2. – P. 177-187.
206. Yao Y. Y. Surface properties of reverse osmosis membrane / Y. Y. Yao, S. W. Guo, Y. X. Zhang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 105, Is. 3. – P. 1261-1266.
207. Hirose M. Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes / M. Hirose, H. Ito, Y. Kamiyama // *J. Membr. Sci.* – 1996. – V. 121, Is. 2. – P. 209-215.
208. Isteiwy O. A. Self-supported palladium-copper membranes, characterization of vacuum deposited membranes and influence of air treatment on cold-rolled membranes / O. A. Isteiwy. – Ph.D. Thesis. – Colorado School of Mines (USA), 2005. – 114 p.

209. Roa F. The effect of air exposure on palladium-copper composite membranes / F. Roa, J. D. Way // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 240, Is. 1-4. – P. 85-104.
210. Goodyer C. E. Mass transfer through membranes with surface roughness / C. E. Goodyer, A. L. Bunge // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V. 409-410. – P. 127-136.
211. Mass transfer characteristics of corrugated surfaces / N. Tzanetakis [et al.] // *Appl. Therm. Eng.* – 2004. – V. 24, Is. 13. – P. 1865-1875.
212. Daikhin L. I. Double layer capacitance on a rough metal surface : surface roughness measured by "Debye ruler" / L. I. Daikhin, A. A. Kornyshev, M. Urbakh // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, № 19. – P. 2853-2860.
213. Гамбург Ю. Д. Изменение шероховатости поверхности при анодном растворении и катодном выделении металлов (обзор) / Ю. Д. Гамбург, А. Д. Давыдов, Ю. И. Харкац // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 422-443.
214. The effect of the electrode surface roughness at low level of coarseness on the polarization characteristics of electrochemical processes / K. I. Popov [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55, Is. 6. – P. 1919-1925.
215. Урбах М. И. Теоретическое описание оптических свойств шероховатых электродов // М. И. Урбах // *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах.* – Тарту, 1988. – Вып. 8. – С. 379-381.
216. Elias M. Experimental characterization of a random metallic rough surface by spectrophotometric measurements in the visible range / M. Elias, M. Menu // *Optics Commun.* – 2000. – V. 180, № 4-6. – P. 191-198.
217. Robbe-Valloire F. Statistical analysis of asperities on a rough surface / F. Robbe-Valloire // *Wear.* – 2001. – V. 249, № 5-6. – P. 401-408.
218. Arvia A. J. Dynamics of roughness and surface reactions at solid electrodes / A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, J. M. Vara // *Electrochim. Acta.* – 1992. – V. 37, № 12. – P. 2155-2167.
219. Steric and barrier effects for a Langmuirian adsorption process at an irregular surface / M. M. Gomez [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 44, № 6-7. – P. 1255-1262.

220. Моделирование шероховатости тонких пленок, полученных методом атомного осаждения слоев / И. М. Искандарова [и др.] // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, № 3. – С. 79-89.
221. Policastro S. Atomistic Monte-Carlo simulations of dissolution. In book: Molecular modeling of corrosion processes : scientific development and engineering applications / S. Policastro. – Hoboken (USA) : Wiley, 2015. – P. 99-124.
222. Three-dimensional Monte Carlo simulations of roughness development from different mechanisms applicable to the dissolution of a pure solid / A. Hernandez Creus [et al.] // Langmuir. – 1997. – V. 13, Is 4. – P. 833-841.
223. Араманович И. Г. Уравнения математической физики / И. Г. Араманович, В. И. Левин – М. : Наука, 1969. – 287 с.
224. Диткин В. А. Интегральные преобразования и операционное исчисление / В. А. Диткин, А. П. Прудников. – М. : Наука, 1974. – 544 с.
225. Диткин В. А. Справочник по операционному исчислению / В. А. Диткин, А. П. Прудников. – М. : Высш. шк., 1965. – 466 с.
226. Найфэ А. Х. Введение в методы возмущений / А. Х. Найфэ. – М. : Мир, 1984. – 535 с.
227. Wagner C. Oxidation of alloys involving noble metals / C. Wagner // J. Electrochem. Soc. – 1956. – V. 103, № 10. – P. 571-580.
228. Галлагер Р. Метод конечных элементов : основы / Р. Галлагер. – М. : Мир, 1984. – 428 с.
229. Nolen T. R. The transient diffusion-limited current to a sinusoidal wall. Extension of the Cottrell equation / T. R. Nolen, P. S. Fedkiw // J. Electroanal. Chem. – 1989. – V. 258, № 2. – P. 265-280.
230. Louch D. S. Transport to rough electrode surface. Part 1. Perturbation solution for two-dimensional steady state diffusion-limited transport to a surface with arbitrary small amplitude features / D. S. Louch, M. D. Pritzker // J. Electroanal. Chem. – 1991. – V. 319, № 1-2. – P. 33-53.

231. Louch D. S. Transport to rough electrode surface. Part 1. Perturbation solution for 2-dimensional steady-state diffusion-limited transport to an arbitrary surface under mixed diffusion kinetic control / D. S. Louch, M. D. Pritzker // *J. Electroanal. Chem.* – 1993. – V. 346, № 1-2 – P. 211-237.
232. Kant R. Can current transients be affected by the morphology of the nonfractal electrode? / R. Kant // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70, № 26. – P. 4094-4097.
233. Kant R. Effect of surface roughness on diffusion-limited charge transfer / R. Kant, S. K. Rangarajan // *J. Electroanal. Chem.* - 1994. - V. 368, № 1-2. - P. 1-21.
234. Kant R. Can one electrochemically measure the statistical morphology of a rough electrode? / R. Kant // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, № 6. – P. 1663-1667.
235. Kant R. Diffusion to rough interfaces : finite charge transfer rates / R. Kant, S. K. Rangarajan // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 396, № 1-2. – P. 285-301.
236. Dhillon S. Theory of double potential step chronoamperometry at rough electrodes : reversible redox reaction and ohmic effects / S. Dhillon, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 129. – P. 245-258.
237. Fedkiw P. S. The diffusional (Warburg) impedance at a sinusoidal shape electrode / P. S. Fedkiw, T. R. Nolen // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137, № 1. – P. 158-162.
238. Filoche M. Shape-dependency of current through non-linear irregular electrodes / M. Filoche, B. Sapoval // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 46, № 2-3. – P. 213-220.
239. Zuo X. Simulation of voltammogram on rough electrode / X. Zuo, C. Xu, H. Xin // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, № 16. – P. 2555-2558.
240. Chaudhari A. Effect of surface roughness on diffusion limited reactions, a multifractal scaling analysis / A. Chaudhari, S. C.-C. Yan, S.-L. Lee // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 351, № 5-6. – P. 341-348.
241. Chaudhari A. Multifractal analysis of growing surface / A. Chaudhari, S. C.-C. Yan, S.-L. Lee // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 238, № 1-4. – P. 513-517.

242. Kant R. Effect of surface roughness on interfacial reaction-diffusion admittance / R. Kant, S. K. Rangarajan // *J. Electroanal. Chem.* - 2003. - V. 552. - P. 141-151.
243. Patrikar R. M. Modeling and simulation of surface roughness / R. M. Patrikar // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 228, № 1-4. – P. 213-220.
244. Pajkossy T. Electrochemistry at fractal surfaces / T. Pajkossy // *J. Electroanal. Chem.* – 1991. – V. 300, № 1-2. – P. 1-11.
245. Pajkossy T. Generalization of basic laws of electrochemistry for fractal surfaces / T. Pajkossy // *Heterogen. Chem. Rev.* – 1995. – V. 2, № 2. – P. 143-147.
246. Gimenez-Romero D. Correlation between the fractal dimension of the electrode surface and the EIS of the zinc anodic dissolution for different kinds of galvanized steel / D. Gimenez-Romero, J. J. Garcia-Jareno, F. Vicente // *Electrochem. Commun.* – 2004. – V. 6, № 2. – P. 148-152.
247. Eftekhari A. Influence of atomic-scale irregularities in fractal analysis of electrode surfaces / A. Eftekhari, M. Kazemzad, M. Keyanpour-Rad // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 239, № 3-4. – P. 311-319.
248. Jha S. K. Diffusion-controlled potentiostatic current transients on realistic fractal electrodes / S. K. Jha, A. Sangal, R. Kant // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – V. 615, Is. 2. – P. 180-190.
249. Kant R. Theory of single potential step absorbance transient at an optically transparent rough and finite fractal electrode : EC' mechanism / R. Kant, M. M. Islam // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – V. 713. – P. 82-90.
250. Jha S. K. Theory of partial diffusion-limited interfacial transfer/reaction on realistic fractals / S. K. Jha, R. Kant // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 641, Is. 1-2. – P. 78-82.
251. Dhillon S. Quantitative roughness characterization and 3D reconstruction of electrode surface using cyclic voltammetry and SEM image / S. Dhillon, R. Kant // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 282. – P. 105-114.

252. Kumar R. Theory of quasi-reversible charge transfer admittance on finite self-affine fractal electrode / R. Kumar, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, Is. 20. – P. 7112-7123.
253. Jha S. K. Theory of potentiostatic current transients for coupled catalytic reaction at random corrugated fractal electrode / S. K. Jha, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55, Is. 24. – P. 7266-7275.
254. Parveen. Theory for staircase voltammetry and linear scan voltammetry on fractal electrodes : emergence of anomalous Randles-Sevcik behavior / Parveen, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 111. – P. 223-233.
255. Kant R. Generalization of Randles-Ershler admittance for an arbitrary topography electrode: application to random finite fractal roughness / R. Kant, M. B. Singh // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 163. – P. 310-322.
256. Kant R. Effect of uncompensated solution resistance on quasireversible charge transfer at rough and finite fractal electrode / R. Kant, M. Sarathbabu, S. Srivastav // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 95. – P. 237-245.
257. Kumar R. Admittance of diffusion limited adsorption coupled to reversible charge transfer on rough and finite fractal electrodes / R. Kumar, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 95. – P. 275-287.
258. Srivastav S. Influence of uncompensated solution resistance on diffusion limited chronocoulometric response at rough electrode / S. Srivastav, R. Kant // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 180. – P. 208-217.
259. Swamy T. Investigation of bipolar plate and diffusion media interfacial structure in PEFCs : a fractal geometry approach / T. Swamy, E. C. Kumbur, M. M. Mench // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, Is. 8. – P. 3060-3070.
260. Кутателадзе С. С. Основы функционального анализа / С. С. Кутателадзе. – Новосибирск : изд-во Ин-та математики, 2000. – 336 с.
261. Потапов А. А. Фракталы в радиофизике и радиолокации : топология выборки / А. А. Потапов. – М. : Университетская книга, 2005. – 848 с.
262. Berry M. V. On the Weierstrass-Mandelbrot fractal function / M. V. Berry, Z. V. Lewis // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1980. – V. 370, № 1743. – P. 459-484.

263. Wave scattering from fractal surfaces / N. Lin [et al.] // *J. Modern Optics*. – 1995. – V. 42, № 1. – P. 225-241.
264. Mehaute A. Introduction to transfer and motion in fractal media : the geometry of kinetics / A. Mehaute, G. Crepy // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9-10, Part 1. – P. 17-30.
265. Mehaute A. Fractal electrodes and constant phase angle response / A. Mehaute // *Solid State Ionics*. – 1987. – V. 25, № 1. – P. 99-100.
266. Pajkossy T. Diffusion to fractal surfaces. II. Verification of theory / T. Pajkossy, L. Nyikos // *Electrochim. Acta*. – 1989. – V. 34, № 2. – P. 171-179.
267. Pajkossy T. Diffusion to fractal surfaces. III. Linear sweep and cyclic voltammograms / T. Pajkossy, L. Nyikos // *Electrochim. Acta*. – 1989. – V. 34, № 2. – P. 181-186.
268. Никош Л. Диффузия на вращающийся дисковый электрод с фрактальной поверхностью / Л. Никош, Т. Пайкоши, С. А. Мартемьянов // *Электрохимия*. – 1989. – Т. 25, № 11. – С. 1543-1545.
269. Nyikos L. Electrochemistry at fractal interfaces : the coupling of ac and dc behaviour at irregular electrodes / L. Nyikos, T. Pajkossy // *Electrochim. Acta*. – 1990. – V. 35, № 10. – P. 1567-1572.
270. Borosy A. P. Diffusion to fractal surfaces. V. Quasi-random interfaces / A. P. Borosy, L. Nyikos, T. Pajkossy // *Electrochim. Acta*. – 1991. – V. 36, № 1. – P. 163-165.
271. Pajkossy T. Electrochemistry of rough (fractal) electrodes / T. Pajkossy, L. Nyikos // *Bulg. Chem. Commun.* – 1994. – V. 27, № 3-4. – P. 509-514.
272. Fractal Geometry of Colloidal Aggregates / D. W. Schaeffer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 18, № 26. – P. 2371-2374.
273. Pfeifer P. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems / P. Pfeifer // *Appl. Surf. Sci.* – 1984. – V. 18, № 1-2. – P. 146-164.
274. Nyikos L. Diffusion to fractal surfaces / L. Nyikos, T. Pajkossy // *Electrochim. Acta*. – 1986. – V. 31, № 10. – P. 1347-1350.

275. Wang Y.-B. Capacitance of semiconductor-electrolyte junction and its frequency dependence / Y.-B. Wang, R.-K. Yuan, M. Willander // *Appl. Phys. A.* – 1996. – V. 63, № 5. – P. 481-486.
276. Keddam M. Impedance of fractal interfaces : new data on the Von Koch model / M. Keddam, H. Takenouti // *Electrochim. Acta.* – 1988. – V. 33, № 3. – P. 445-448.
277. Bates J. B. Surface topography and impedance of metal-electrolyte interfaces / J. B. Bates, Y. T. Chu, W. T. Stribing // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 60, № 7. – P. 627-630.
278. Введенский А. В. Селективное растворение гомогенных сплавов и природа концентрационных границ их коррозионной стабильности / А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Коррозия : материалы, защита.* - 2003. - № 4. - С. 2-6.
279. Введенский А. В. Селективное растворение в гальваностатическом режиме двухкомпонентного сплава с повышенным содержанием электроотрицательного компонента / А. В. Введенский, Ю. А. Стекольников, И. К. Маршаков // *Защита металлов.* – 1987. – Т. 23, № 1. – С. 10-15.
280. Физическое металловедение / под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1987. – 640 с.
281. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж. Кристиан. – М. : Мир, 1978. – 806 с.
282. Зарцын И. Д. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 544-565.
283. Зарцын И. Д. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Защита металлов.* – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 3-12.

284. Зарцын И. Д. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 883-891.
285. Маршаков И. К. Активность меди на поверхности растворяющейся α -латуни / И. К. Маршаков, Н. В. Вязовикина, Л. В. Деревенских // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, № 3. – С. 337-340.
286. Pickering H. W. Characteristic features of alloy polarization curves / H. W. Pickering // Corrosion Sci. – 1983. – V. 23, № 10. – P. 1107-1120.
287. Investigation of dealloying in Au-Ag thin films by quantitative electron probe microanalysis / X. Lu [et al.] // Scripta Materialia. – 2007. – V. 56, Is. 7. – P. 557-560.
288. Dehlinger U. Über die existenz von resistenzgrenzen bei mischkristallen mit ungeordneter atomverteilung. II / U. Dehlinger, R. Glocker // Ann. Phys. – 1933. – V. 408, Bd. 1. – S. 100-110.
289. Le Blanc M. Röntgenographische untersuchungen des mischkristallsystems gold-silber und untersuchungen über seine angreifbarkeit durch salpetersäure / M. Le Blanc, W. Erler // Ann. Phys. – 1933. – V. 408, Bd. 3. – S. 321-336.
290. The dealloying critical potential / K. Sieradzki [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, № 8. – P. B370-B377.
291. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher [et al.] // Nature. – 2001. – V. 410, № 3. – P. 450-453.
292. Sieradzki K. Curvature effects in alloy dissolution / K. Sieradzki // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, №10. – P. 2868-2872.
293. Mullins W. W. Theory of thermal grooving / W. W. Mullins // J. Appl. Phys. – 1957. – V. 28, № 3. – P. 333-339.
294. Mullins W. W. Flattening of a nearly planar solid surface due to capillarity / W. W. Mullins // J. Appl. Phys. – 1959. – V. 30, № 1. – P. 77-83.
295. Erlebacher J. Pattern formation during dealloying / J. Erlebacher, K. Sieradzki // Scripta Mater. – 2003. – V. 49, № 10. – P. 991-996.

296. Computer simulation of corrosion : selective dissolution of binary alloys / K. Sieradzki [et al.] // *Philos. Mag. A.* – 1989. – V. 59, № 4. – P. 713-746.
297. Interplay of surface diffusion and surface tension in the evolution of solid/liquid interfaces. Dealloying of β -brass in aqueous sodium chloride / H. Martin [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, Is. 34. – P. 8229-8237.
298. Surface diffusion and dissolution kinetics in the electrolyte-metal interface / S. A. Policastro [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, Is. 10. – P. C328-C337.
299. Revie R. W. Corrosion and corrosion control / R. W. Revie. – Hoboken (USA) : Wiley, 2008. – 512 p.
300. Corcoran S. G. Effects of metallurgical variables on dealloying corrosion. In book : Corrosion in the Petrochemical Industry / S. G. Corcoran. – Ohio (USA) : ASM International, 2015. – P. 82-88.
301. Eilks C. Numerical simulation of dealloying by surface dissolution via the evolving surface finite element method / C. Eilks, C.M. Elliott // *J. Comput. Phys.* – 2008. – V. 227, Is. 23. – P. 9727-9741.
302. Скрипов В. П. Спинодальный распад. (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) / В. П. Скрипов, А. В. Скрипов // *Успехи физических наук.* – 1979. – Т. 128, № 6. – С. 193-231.
303. Aaronson H. Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys / H. Aaronson, M. Enomoto, J. K. Lee. – Boca Raton (USA) : CRC Press, 2010. – 685 p.
304. A study of the kinetics and mechanism of brass dezincification by radiotracer and electrochemical methods / A. P. Pchel'nikov [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26, Is. 5. – P. 591-600.
305. Horton R. M. New metallographic evidence for dezincification of brass by redeposition of copper / R. M. Horton // *Corrosion.* – 1970. – V. 26, Is. 6. – P. 260-264.
306. Kinetics and mechanism of β -brass dealloying in aqueous 0.5 M sodium chloride solution derived from combined scanning tunneling microscopy and

- electrochemical data / J. Morales [et al.] // *Langmuir*. – 1996. – V. 12, Is. 2. – P. 500-507.
307. Qian L. H. Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation / L. H. Qian, M. W. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91, Is. 8. – P. 083105.
308. Stratmann M. A pore view of corrosion / M. Stratmann, M. Rohwerder // *Nature*. – 2001. – V. 410, № 6827. – P. 420-423.
309. Dursun A. Dealloying of Ag-Au alloys in halide-containing electrolytes. Affect on critical potential and pore size / A. Dursun, D. V. Pugh, S. G. Corcoran // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, Is. 7. – P. B355-B360.
310. Gerischer H. Anodisches Verhalten der Edelmetall-Legierungen und die Frage der Resistenzgrenzen / H. Gerischer // *Werkst. Korros.* – 1961. – Bd. 12, № 10. – S. 608-613.
311. Favvas E. P. What is spinodal decomposition? / E. P. Favvas, A. C. Mitropoulos // *J. Eng. Sci. Tech. Rev.* – 2008. – V. 1. – P. 25- 27.
312. Cahn J. W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems / J. W. Cahn // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, Is. 1. – P. 93-99.
313. Львов П. Е. Термодинамика образования наноразмерных выделений вторых фаз с протяженной межфазной границей / П. Е. Львов, В. В. Светухин // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, вып. 9. – С. 1825-1833.
314. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян. – М. : Наука, 1974. – 384 с.
315. Putnis A. An introduction to mineral sciences / A. Putnis // Cambridge (UK) : University Press, 1992. – 480 p.
316. Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 564 с.
317. Dixon M. C. Preparation, structure, and optical properties of nanoporous gold thin films / M. C. Dixon [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – V. 23, Is. 5. – P. 2414-2422.

318. Wedekind J. Crossover from nucleation to spinodal decomposition in a condensing vapor / J. Wedekind [et al.] // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 131, Is. 11. – P. 114506.
319. Monette L. Spinodal nucleation / L. Monette // Int. J. Mod. Phys. B. – 1994. – V. 8, Is. 11-12. – P. 1417-1527.
320. Monette L. Spinodal nucleation as a coalescence process / L. Monette, W. Klein // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68, Is. 15. – P. 2336-2339.
321. Klein W. Pseudospinodals, spinodals, and nucleation / W. Klein, C. Unger // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28, Is. 1. – P. 445-448.
322. Kaiser H. Selective dissolution of high and low diffusivity alloys – a comparison of kinetical and micromorphological aspects / H. Kaiser // Corrosion Science. – 1993. – V. 34, Is. 4. – P. 683-699.
323. Ardell A. J. On the modulated structure of aged Ni-Al alloys : with an Appendix On the elastic interaction between inclusions by J. D. Eshelby / A. J. Ardell, R. B. Nicholson // Acta Metallurgica. – 1966. – V. 14, Is. 10. – P. 1295-1309.
324. Haller W. Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts / W. Haller // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42, Is. 2. – P. 686-693.
325. Зарцын И. Д. Термодинамика процессов формирования, реорганизации и разрушения поверхностного слоя сплава при его селективном растворении / И. Д. Зарцын, И. К. Маршаков, А. В. Введенский // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 355-363.
326. Анохина И. В. Реорганизация поверхностного слоя Ag,Au-сплавов после прекращения анодной поляризации / И. В. Анохина, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 13-21.
327. Введенский А. В. Реорганизация поверхностного слоя сплава после селективного анодного растворения / А. В. Введенский // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 2. – С. 256-262.

328. Vvedenskii A. V. Reorganization of the surface of the alloys after selective anodic dissolution / A. V. Vvedenskii, I. K. Marshakov // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36, № 5-6. – P. 905 - 910.
329. Введенский А. В. Некоторые особенности реорганизации поверхности сплава после анодного растворения / А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Электрохимия.* – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 637-640. 2 статьи в одной ссылке
330. Surface roughening in the growth of direct current or pulse current electrodeposited nickel thin films / M. Saitou [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 12. – P. C780-C783.
331. Visintin A. Changes in real surface area, crystallographic orientation and morphology of platinum electrodes caused by periodic potential treatments : phenomenological approach / A. Visintin [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – V. 239, № 1-2. – P. 67-89.
332. Arvia A. J. The development of metal overlayers with smooth and rough topographies / A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, W. E. Triaca // *Electrochim. Acta.* – 1989. – V. 34, № 8. – P. 1057-1071.
333. Salvarezza R. C. A modern approach to surface roughness applied to electrochemical systems / R. C. Salvarezza, A. J. Arvia // *Modern aspects of electrochemistry.* – N.-Y. (USA) : Plenum Press, 1995. – № 28. – P. 5-373.
334. Особенности формирования микрорельефа гальванических сплавов медь-кобальт, медь-никель / В. И. Харламов [и др.] // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 92-94.
335. Данилова Е. А. Явление структурной периодичности поверхности формируемого электролитического осадка сплава железо-медь / Е. А. Данилова, Д. А. Архипов, С. С. Попова // *Всерос. конф. мол. ученых "Соврем. пробл. теор. и эксперим. химии"*, Саратов, 25-26 июня 1997 : тез. докл. [Ч. 2], 1997, С. 285-286.

336. Tappin D. K. On the formation of a periodic surface structure on Zr₃Al during anodic dissolution / D. K. Tappin, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum // *Acta Materialia*. – 1996. – V. 44, № 2. – P. 735-746.
337. Cordoba-Torres P. Forecasting interface roughness from kinetic parameters of corrosion mechanisms / P. Cordoba-Torres, R. P. Nogueira, V. Fairen // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 529, № 2. – P. 109-123.
338. Li W.-C. Effects of substrate curvature on dealloying of nanoporous thin films / W.-C. Li, T. J. Balk // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 61, Is. 12. – P. 1125-1128.
339. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-М, 1997. – 384 с.
340. Armstrong R. D. Two-dimensional nucleation in electrocrystallization / R. D. Armstrong, J. D. Harrison // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – V. 116, № 3. – P. 328-331.
341. Исаев В. А. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях / В. А. Исаев, А. Н. Барабошкин // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 7. – С. 960-963.
342. Исаев В. А. Формирование трехмерного электродного осадка / В. А. Исаев, А. Н. Барабошкин // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 227-230.
343. Исаев В. А. Электрохимическое фазообразование / В. А. Исаев // Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – 123 с.
344. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М. : Мир, 1976. – 399 с.
345. Кузнецова Т. А. Анодное растворение Ag₂Au-сплавов на основе серебра при потенциалах образования Ag₂O и AgCl : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Кузнецова Татьяна Александровна. – Воронеж, 2002. – 214 с.
346. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М. : Наука, 1986. – 204 с.

347. Budevski E. B. Electrocrystallization : nucleation and growth phenomena / E. B. Budevski, Q. Staikov, W. J. Lorenz // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 45, №12. – P. 2559-2574.
348. Abyaneh M. Y. Formation of a general model for nucleation and growth of electrodeposits / M. Y. Abyaneh // *Electrochim. Acta.* – 1991. – V. 36, Is. 3-4. – P. 727-732.
349. Scharifker B. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B. Scharifker, G. Hills // *Electrochim. Acta.* – 1983. – V. 28, № 7. – P. 879-889.
350. Nucleation and growth of copper on TiN from pyrophosphate solution / A. Radisic [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 1. – P. 41-46.
351. Yang C. Direct numerical simulation on nucleation and three-dimensional, diffusion-controlled growth / C. Yang, P. C. Searson, A. C. West // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 5. – P. 376-382.
352. Начальные стадии электрокристаллизации меди на поликристаллическом серебре / А. В. Смолин [и др.] // *Электрохимия.* – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 157-162.
353. Справочник по специальным функциям / под ред. Абрамовица М. А., Стигана И. – М. : Наука, 1979. – 830 с.
354. Морозова Н. Б. Анодное окисление $(\text{COOH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и катодное восстановление H_3O^+ на гомогенных золото- и палладийсодержащих сплавах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Морозова Наталия Борисовна. – Воронеж, 2001. – 266 с.
355. Щеблыкина Г. Е. Электроокисление щавелевой кислоты на золото- и палладийсодержащих сплавах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Щеблыкина Галина Евгеньевна. – Воронеж, 1998. – 200 с.
356. Кирилова Л. А. Кинетика анодного окисления формальдегида на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au в щелочных растворах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Кирилова Лариса Александровна. – Воронеж, 2007. – 173 с.
357. Введенский А. В. Химический состав и структурно-вакансионная разупорядоченность Ag-Au-, Cu-Au-, Ag-Pd- и Cu-Pd-сплавов как

- факторы их электрокаталитической активности / А. В. Введенский, Н. Б. Морозова, Г. Е. Щеблыкина // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 440-449.
358. Senior N. A. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying / N. A. Senior, R. C. Newman // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, № 9. – P. 2311-2316.
359. Yeh W. J. Fabrication of metallic nanoporous films by dealloying / W. J. Yeh, S. Chava // *J. Vac. Sci. Tech. B : Microelectronics and Nanometer Structures*. – 2009. – V. 27, № 2. – P. 923-927.
360. Lin J. K. Formation of nanoporous gold by chemical dealloying of an AlAu intermetallic compound / J. K. Lin, Z. H. Zhang // *Advanced Materials Research : Application of Chemical Engineering*. – 2011. – V. 236-238. – P. 2092-2096.
361. Generalized fabrication of nanoporous metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through chemical dealloying / Z. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, № 29. – P. 12629-12636.
362. Formation of nanostructured gold sponges by anodic dealloying. EIS Investigation of product and process / S. Cattarin [et al.] // *Fuel Cells*. – 2009. – V. 9, Is. 3. – P. 209-214.
363. Hakamada M. Nanoporous gold prism microassembly through a self-organizing route / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, Is. 4. – P. 882-885.
364. Nanoporous gold ribbons with bimodal channel size distributions by chemical dealloying of Al-Au alloys / Z. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, Is. 4. – P. 1308-1314.
365. Dealloying to nanoporous silver and its implementation as a template material for construction of nanotubular mesoporous bimetallic nanostructures / C. Xu [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11, Is. 15. – P. 3320-3328.
366. Influence of alloy composition and dealloying solution on the formation and microstructure of monolithic nanoporous silver through chemical dealloying of

- Al-Ag alloys / X. Wang [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, Is. 30. – P. 13139-13150.
367. Influence of dealloying solution on the microstructure of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying of Al 30 at.% Cu alloy / W. Liu [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7, Is. 9. – P. 7993-8006.
368. Fabrication and dealloying behavior of monolithic nanoporous copper ribbons with bimodal channel size distributions / W. Liu [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2012. – V. 28, № 8. – P. 693-699.
369. Fabrication and functionalization of tunable nanoporous copper structures by hybrid laser deposition and chemical dealloying / C. Dong [et al.] // *Sci. Adv. Mater.* – 2012. – V. 4, № 2. – P. 204-213.
370. Preparation of nanoporous copper through chemical dealloying and its application in Lithium ion battery / S. Zhang [et al.] // 15th Int. Meet. Lithium Batteries Abstr. – IMLB, 2010. – MA2010-03 82.
371. Formation and characterization of monolithic nanoporous copper by chemical dealloying of Al-Cu alloys / Z. Qi [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, Is. 16. – P. 6694-6698.
372. Monolithic nanoporous copper ribbons from Mg-Cu alloys with copper contents below 33 at.% : fabrication, structure evolution and coarsening behavior along the thickness direction / W. Liu [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – V. 6, Is. 11. – P. 5445-5461.
373. Structure evolution of nanoporous copper by dealloying of Al 17-33 at% Cu alloy / Y. Xing [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10, Is. 6. – P. 4849-4859.
374. Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn-Cu / J. R. Hayes [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2006. – V. 21, Is. 10. – P. 2611-2616.
375. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area : general fabrication and preliminary electrochemical performance / F. Jia [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, Is. 24. – P. 8424-8431.

376. Hakamada M. Nanoporous surface fabricated on metal sheets by alloying/dealloying technique / M. Hakamada, Y. Chino, M. Mabuchi // *Materials Letters*. – 2010. – V. 64, Is. 21. – P. 2341-2343.
377. Morrish R. Formation of nanoporous Au by dealloying AuCu thin films in HNO₃ / R. Morrish, K. Dorame, A. J. Muscat // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 64, Is. 9. – P. 856-859.
378. Li W.-C. Preparation and hydrogen absorption/desorption of nanoporous palladium thin films / W.-C. Li, T. J. Balk // *Materials*. – 2009. – Is. 2. – P. 2496-2509.
379. Lin B. Impact of the de-alloying kinetics and alloy microstructure on the final morphology of de-alloyed mesoporous metal films // *Nanomaterials*. – 2014. – V. 4, Is. 4. – P. 856-878.
380. Dealloying derived synthesis of W nanopetal films and their transformation into WO₃ / Z. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. V. 112, Is. 34. – P. 1391-1395.
381. On tuning the morphology of nanoporous gold / E. Detsi [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 64, Is. 4. – P. 319-322.
382. Dealloying of Au-Ag thin films with a composition gradient : influence on morphology of nanoporous Au / X. Lu [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515, Is. 18. – P. 7122-7126.
383. Snyder J. Dealloying silver/gold alloys in neutral silver nitrate solution : porosity evolution, surface composition, and surface oxides / J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155, Is. 8. – P. C464-C473.
384. Preparation and characterization of gold nanostructures of controlled dimension by electrochemical techniques / S. Cattarin [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111, Is. 34. – P. 12643-12649.
385. Pore-size tuning and optical performances of nanoporous gold films / A. Y. Chen [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 202. – P. 50-56.

386. Fabrication of a hierarchical trimodal structure with nano-cellular Cu_2O , nanoporous Cu and micro-porous Gasar Cu / M. Du [et al.] // *Materials Letters*. – 2016. – V. 164. – P. 583-586.
387. Lin Y.-W. Electrochemical preparation of porous copper surfaces in zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid / Y.-W. Lin, C.-C. Tai, I.-W. Sun // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, Is. 6. – P. D316-D321.
388. Formation of porous silver by electrochemical alloying/dealloying in a water-Insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid / F.-H. Yeh [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, Is. 11. – P. 5215-5222.
389. Pugh D. V. Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from $\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ / D. V. Pugh, A. Dursun, S. G. Corcoran // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18, Is. 1. – P. 216-221.
390. A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions / W. B. Liu [et al.] // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 58. – P. 133-138.
391. Suna Y. A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking / Y. Suna, T. J. Balk // *Scripta Materialia*. – 2008. – V. 58, Is. 9. – P. 727-730.
392. Okman O. Fabrication of crack-free blanket nanoporous gold thin films by galvanostatic dealloying / O. Okman, J. W. Kysar // *J. Alloys Compounds*. – 2011. – V. 509, Is. 22. – P. 6374-6381.
393. Okman O. Fabrication of crack-free nanoporous gold blanket thin films by potentiostatic dealloying / O. Okman, D. Lee, J. W. Kysar // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63, Is. 10. – P. 1005-1008.
394. Rugolo J. Length scales in alloy dissolution and measurement of absolute interfacial free energy / J. Rugolo, J. Erlebacher, K. Sieradzki // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5, № 12. – P. 946-949.
395. Hakamada M. Preparation of nanoporous palladium by dealloying anodic polarization behaviors of Pd-M (M Fe, Co, Ni) alloys / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50, № 3. – P. 431-435.

396. Erlebacher J. An atomistic description of dealloying porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior / J. Erlebacher // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151, № 10. – P. C614-C626.
397. Chemical dealloying mechanism of bimetallic Pt-Co nanoparticles and enhancement of catalytic activity toward oxygen reduction / F. J. Lai [et al.] // *Chemistry*. – 2010. – V. 16, № 15. – P. 4602-4611.
398. Fabrication of hollow gold nanoparticles by dewetting, dealloying and coarsening / A. Kosinova [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 102. – P. 108-115.
399. Synthesis and characterization of hierarchical porous gold materials / G. W. Nyce [et al.] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, Is. 3. – P. 344-346.
400. Formation and analysis of core-shell fine structures in Pt bimetallic nanoparticle fuel cell electrocatalysts / M. Heggen [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116, Is. 36. – P. 19073-19083.
401. Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ or NH_4OH / X. Lu [et al.] // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7, Is. 6. – P. 1764-1769.
402. Koh S. Electrocatalysis on bimetallic surfaces : modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying / S. Koh, P. Strasser // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, Is. 42. – P. 12624-12625.
403. Koh S. Dealloyed Pt nanoparticle fuel cell electrocatalysts : stability and aging study of catalyst powders, thin films, and inks / S. Koh, P. Strasser // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, Is. 4. – P. B585-B591.
404. Effects of composition and annealing conditions on catalytic activities of dealloyed Pt-Cu nanoparticle electrocatalysts for PEMFC / S. Koh [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155, Is. 12. – P. B1281-B1288.
405. Mani P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes / P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112, Is. 7. – P. 2770-2778.

406. Strasser P. Dealloyed core-shell fuel cell electrocatalysts / P. Strasser // *Rev. Chem. Eng.* – 2009. – V. 25, Is. 4. – P. 255-295.
407. Stabilized nanoporous metals by dealloying ternary alloy precursors / J. Snyder [et al.] // *Advanced Materials.* – 2008.– V. 20, Is. 24. – P. 4883-4886.
408. Porous gold with a nested-network architecture and ultrafine structure / Z. Qi [et al.] // *Advanced Functional Materials.* – 2015. – V. 25, Is. 17. – P. 2530-2536.
409. Liu Y. Factors controlling the less noble metal retention in nanoporous structures processed by electrochemical dealloying / Y. Liu, S. Bliznakov, N. Dimitrov // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, Is. 8. – P. K168-K176.
410. Qi Z. A hierarchical nested network nanostructure by dealloying / Z. Qi, J. Weissmüller // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7, Is. 7. – P. 5948-5954.
411. Ding Y. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution / Y. Ding, J. Erlebacher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 7772-7773.
412. Hakamada M. Microstructural evolution in nanoporous gold by thermal and acid treatments / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Materials Letters.* – 2008. – V. 62, Is. 3. – P. 483-486.
413. Li R. Ductile-brittle transition in random porous A / R. Li, K. Sieradzki // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68, Is. 8. – P. 1168-1171.
414. Size effects on the mechanical behavior of nanoporous Au / J. Biener [et al.] // *Nano Letters.* – 2006. – V. 6, Is. 10. – P. 2379-2382.
415. Strain development in nanoporous metallic foils formed by dealloying / E. J. Schofield [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, Is. 4. – P. 043118.
416. Kramer D. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers / D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmuller // *Nano Letters.* – 2004. – V. 4, Is. 5. – P. 793-796.
417. The mechanical behavior of nanoporous gold thin films / Y. Sun [et al.] // *J. Minerals, Metals & Materials Soc. (TMS).* – 2007. – V. 59, Is. 9. – P. 54-58.
418. Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying / S. Parida [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97, Is. 03. – P. 035504.

419. Coercivity of nanoporous Ni produced by dealloying / M. Hakamada [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94, Is. 15. – P. 153105.
420. On the specific surface area of nanoporous materials / E. Detsi [et al.] // *Acta Materialia.* – 2011. – V. 59, Is. 20. – P. 7488-7497.
421. Surface area of nanoporous gold : effect on temperature / C. Lakshmanan [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 182. – P. 565-572.
422. Three-dimensional morphology of nanoporous gold / T. Fujita [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, Is. 25. – P. 251902.
423. Development of electrochemical supercapacitors with uniform nanoporous silver network / R. Li [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 182. – P. 224-229.
424. Electrochemical dealloying using pulsed voltage waveforms and its application for supercapacitor electrodes / J. Zhang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 257. – P. 374-379.
425. Tuning oxygen reduction reaction activity via controllable dealloying. A model study of ordered Cu₃Pt/C intermetallic nanocatalysts / D. Wang [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12, Is. 10. – P. 5230-5238.
426. Comparison between dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells / Z. Yu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, Is. 37. – P. 19877-19885.
427. Nanoporous PdCu near-surface alloy for nonenzymatic glucose biosensing chemistry / Q. Lang [et al.] // *Chemistry.* – 2012. – V. 7, № 12. – P. 2746-2750.
428. Nanoporous PdCu alloy for formic acid electrooxidation / C. Xu [et al.] // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 225. – P. 384-391.
429. A three-dimensional hierarchical nanoporous PdCu alloy for enhanced electrocatalysis and biosensing / A. Liu [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2011. – V. 703, № 2. – P. 172-178.

430. Tominaka S. Nanoporous PdCo catalyst for microfuel cells : electrodeposition and dealloying / S. Tominaka, T. Osaka // *Adv. Phys. Chem.* – 2011. – V. 2011. – ID 821916. - 13 p.
431. Hydrogen storage properties of nanoporous palladium fabricated by dealloying / M. Hakamada [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, Is. 2. – P. 868-873.
432. Well-defined nanoporous palladium for electrochemical reductive dechlorination / W. Li [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, № 13. – P. 5565-5568.
433. Nanostructured porous gold for methanol electro-oxidation / J. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, Is. 28. – P. 10382-10388.
434. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature / A. Wittstock [et al.] // *Science.* – 2010. – V. 327, № 5. – P. 319-322.
435. Nanoporous gold : a new gold catalyst with tunable properties / A. Wittstock [et al.] // *Faraday Discuss.* – 2011. - V. 152, discussion 99-120. - P. 87-98.
436. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold / C. Xu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, Is. 1. – P. 42-43.
437. Ultrasensitive quartz crystal microbalance with porous gold electrodes / M. Hieda [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84, Is. 4. – P. 628-630.
438. Gold nano-structures for transduction of biomolecular interactions into micrometer scale movements / N. Lavrik [et al.] // *Biomed. Microdevices.* – 2001. – V. 3, № 1. – P. 35-44.
439. Liu Z. Single nanoporous gold nanowire sensors / Z. Liu, P. Searson // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, Is. 9. – P. 4318-4322.
440. Electrochemical DNA biosensor based on nanoporous gold electrode and multifunctional encoded DNA Au bio bar codes / K. Hu [et al.] // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80, Is. 23. – P. 9124-9130.
441. Detection of free prostate specific antigen (fPSA) on a nanoporous gold platform / O. Shulga [et al.] // *Analyst.* – 2008. – V. 133, Is. 3. – P. 319-322.

442. Mesoporous gold electrodes for sensors based on electrochemical double layer capacitance / A. Mortari [et al.] // *Sensor. Actuat. B Chem.* – 2007. – V. 123, Is. 1. – P. 262-268.
443. Electrochemical investigation of platinum-coated gold nanoporous film and its application for *Escherichia coli* rapid measurement / Q. Yang [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11, Is. 4. – P. 893-896.
444. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold / Z. Liu [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11, Is. 7. – P. 1365-1368.
445. Nanoporous gold film encapsulating cytochrome c for the fabrication of a H₂O₂ biosensor / A. Zhu [et al.] // *Biomaterials.* – 2009, Is. 18. – V. 30. – P. 3183-3188.
446. Fabrication of low impedance nanoporous gold multiple electrode arrays for neural electrophysiology studies / E. Seker [et al.] // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21, № 12. – P. 125504.
447. Хансен М. Структуры двойных сплавов : справочник / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Metallurgizdat, 1962. – [Т. 1] – 608 с.
448. Кинетика электрохимического окисления серебра в нитратном растворе / А.В. Введенский [и др.] // *Электрохимия.* – 1982. – Т. 18, № 12. – С. 1646-1650.
449. Захаров М. С. Хронопотенциметрия / М. С. Захаров, В. И. Бакатов, В. В. Пнев. – М. : Химия, 1978. – 200 с.
450. Лосев В. В. Особенности электрохимического поведения и селективного растворения сплавов / В. В. Лосев, А. П. Пчельников, А. И. Маршаков // *Защита металлов.* – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 837-942.
451. Щерблыкина Г. Е. Измерение фактора шероховатости Ag₃Au-сплавов / Г. Е. Щерблыкина, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // *Защита металлов.* – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 11-14.

452. Щеблыкина Г. Е. Измерение фактора шероховатости поверхности Ag, Au-сплавов / Г. Е. Щеблыкина, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 8. – С. 844-847.
453. Розин Л. А. Метод конечных элементов / Л. А. Розин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 4. – С. 120-127.
454. Трухан С. Н. Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии / С. Н. Трухан, В. С. Деревщиков. – Новосибирск : ННИГУ, 2012. – 75 с.
455. Егоров В. И. Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности / В. И. Егоров. – СПб : СПб ГУ ИТМО, 2006. – 77 с.
456. Вознесенский А. С. Компьютерные методы в научных исследованиях / А. С. Вознесенский. – М. : МГГУ, 2010. – [Ч. 2] – 107 с.
457. Красников Г. Е. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics / Г. Е. Красников, О. В. Нагорнов, Н. В. Старостин. – М. : НИЯУ МИФИ, 2012. – 184 с.
458. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И. К. Боровский [и др.] – М. : Наука, 1973. – 360 с.
459. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угастэ. – М. : Наука, 1981. – 350 с.
460. Попов Ю. А. Взаимная диффузия в растворяющемся сплаве / Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // Электрохимия. - 1988. – Т. 24, № 4. – С. 497-502.
461. Бокштейн Б. С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, Л. А. Жуховицкая. – М. : Metallurgy, 1974. – 280 с.
462. Захаров П. Н. Диффузионные процессы в металлах / П. Н. Захаров. – Тула : изд-во ТПИ, 1977. – 105 с.
463. Назаров А. В. Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями / А. В. Назаров, К. Н. Гуров // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 34, № 5. – С. 936-941.

464. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – С.-Пб. : Лань, 2015. – 672 с.
465. Козадеров О. А. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов / О. А. Козадеров, А. В. Введенский. – Воронеж : Научная книга, 2014. – 288 с.
466. Козадеров О. А. Анодное селективное растворение гомогенных сплавов : твердофазный диффузионный режим / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Коррозия : материалы, защита – 2009. – № 1. – С. 5-15.
467. Козадеров О. А. Диффузионная задача хронопотенцио- и хроноамперометрии для электрода с шероховатой поверхностью / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 929-934.
468. Козадеров О. А. Хроноамперо- и хронопотенциометрия на электродах с микрошероховатой поверхностью. Теоретическая модель / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 234-243.
469. Козадеров О. А. Численное моделирование диффузионно-контролируемого потенциостатического процесса на шероховатом электроде / О.А. Козадеров // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 2. – С. 22-27.
470. Козадеров О. А. Диффузионно-контролируемый потенциостатический процесс селективного растворения сплава с шероховатой поверхностью : конечно-элементное моделирование / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 32-41.
471. Matsuda H. Zur theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie / H. Matsuda, J. Z. Ayabe // Z. Electrochem. – 1955. – V. 59, № 6. – P. 494-503.
472. Козадеров О. А. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазного

- массопереноса / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 452-459.
473. Козадеров О. А. Хроновольтамперометрия анодного растворения сплавов Ag-Au в нитратной среде / О. А. Козадеров, В. В. Лозовский, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 359-368.
474. Vvedenskii A.V. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys / A. V. Vvedenskii, O. A. Kozaderov // In book: Voltammetry: theory, types and applications. Ed. by Y. Saito and T. Kikuchi. – N.-Y. (USA): Nova Science Publishers, 2014. – P. 269-292.
475. Козадеров О. А. Вольтамперометрия селективного растворения Ag, Au-сплавов в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса / Козадеров О. А., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 661-670.
476. Hills G. The formation and properties of single nuclei / G. Hills, A. K. Pour, B. Scharifker // Electrochim. Acta. – 1983. – V. 28, Is. 7. – P. 891-898.
477. Ateya B. G. Kinetics of dealloying of a copper-5 atomic percent gold alloy / B. G. Ateya, J. D. Fritz, H. W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, Is. 8. – P. 2606-2613.
478. Твердофазная диффузия при потенциостатическом растворении серебра, легированного золотом / О. А. Козадеров [и др.] // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 360-371.
479. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 486 с.
480. Лариков Л. Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев. – Киев : Наукова думка, 1987. – 510 с.
481. Орлов А. Н. Энергии точечных дефектов в металлах / А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин. – М. : Энергоиздат, 1983. – 80 с.

482. Твердофазная диффузия при гальваностатическом анодном растворении Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов / О. А. Козадеров [и др.] // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 485-495.
483. Козадеров О. А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. IV. Система Ag–Pd | Ag⁺ / О. А. Козадеров, А. В. Дорохов, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 346-353.
484. Иконникова Е. В. Развитие поверхности при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов / Е. В. Иконникова, М. В. Гречкина, О. А. Козадеров // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 1. – С. 34-37.
485. Введенский А. В. Нарушение морфологической стабильности поверхности и кинетика селективного растворения Ag,Au-сплавов в закритическом режиме поляризации / А. В. Введенский, О. А. Козадеров, О. В. Королева // Коррозия : материалы, защита. – 2007. – Вып. 3. – С. 7-14.
486. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix. – Houston (USA) : National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
487. Козадеров О. А. Критический потенциал развития поверхности и гетерогенная нуклеация при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. I. Теоретический анализ / О. А. Козадеров // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2012. – № 2. – С. 22-31.
488. Рашевский П. К. Курс дифференциальной геометрии / П. К. Рашевский. – М. : Едиториал УРСС, 2003. – 428 с.
489. Введенский А. В. Критический потенциал развития поверхности сплавов Ag-Au / А. В. Введенский, О. В. Королева, О. А. Козадеров // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 28-37.

490. Козадеров О. А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. III. Система Cu-Au|Cu²⁺ / О. А. Козадеров, А. В. Саратова, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 579-586.
491. Козадеров О. А. Критический потенциал развития поверхности и гетерогенная нуклеация при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. II. Эксперимент / О. А. Козадеров // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2013. – № 1. – С. 15-20.
492. Новый справочник химика и технолога : в 7 т. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев [и др.]; ред. С. А. Симанова. – С.-Пб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. – 837 с.
493. Козадеров О. А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. I. Теоретический анализ / О. А. Козадеров, О. А. Королева, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 34-38.
494. Vvedenskii A. V. Separation of transient partial fluxes of nucleation / growth of a new phase and electrode reaction by the chronoamperometry method / A. V. Vvedenskii, O. A. Kozaderov, I. A. Gutorov // Surface and Interface Analysis. – 2010. – V. 42, Is. 6-7. – P. 629-635.
495. Козадеров О. А. Кинетика фазовых превращений в поверхностном слое бинарного сплава при селективном растворении. II. Система Ag-Au|Ag⁺ / О. А. Козадеров, О. А. Королева, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 259-264.
496. Козадеров О. А. Кинетика гетерогенной нуклеации палладия при анодном селективном растворении Ag,Pd-сплавов / О. А. Козадеров, А. В. Дорохов, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 2. – С. 189-196.

497. Dursun A. Probing the dealloying critical potential / A. Dursun, D. V. Pugh, S. G. Corcoran // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, Is. 2. – P. B65-B72.
498. Маршаков И. К. Обесцинкование никелевых латуней / И. К. Маршаков, А. П. Караваева, С. А. Сарян // *Защита металлов.* – 1970. – Т. 6, № 2. – С. 241-243.