

На правах рукописи



Козадеров Олег Александрович

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

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Исаев Владимир Александрович, доктор химических наук, ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук», лаборатория электродных процессов, главный научный сотрудник;

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, кафедра физической химии, заведующий;

Шеин Анатолий Борисович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», химический факультет, кафедра физической химии, заведующий.

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Защита состоится 15 декабря 2016 года в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте www.science.vsu.ru/disser.

Автореферат разослан 15 сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 практическом 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 при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 гг. (проекты № 951 и 675), 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, 2014 гг., руководитель).

Степень разработанности темы исследования. Явление избирательного растворения сплавов – объект пристального изучения, в основном, для условий коррозии многокомпонентных металлических систем (М. Le Blanc, G. Tamman, C. 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, K. 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 учетом 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 способствует 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 ад-атомов 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 взаимодействием 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 новакансий).

– 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 аппаратурной 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 Grothuss 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой 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 растворения сплавов и интерметаллидов, а также их свойства и применение. Актуализированы проблемы постановки и решения наиболее общей нестационарной задачи диффузионно-контролируемого растворения электроотрицательного компонента сплава, формирования кинетической модели критического потенциала морфологического развития поверхностного слоя сплава, а также установления кинетических закономерностей закритического зародышеобразования и роста собственной фазы электроположительного компонента.

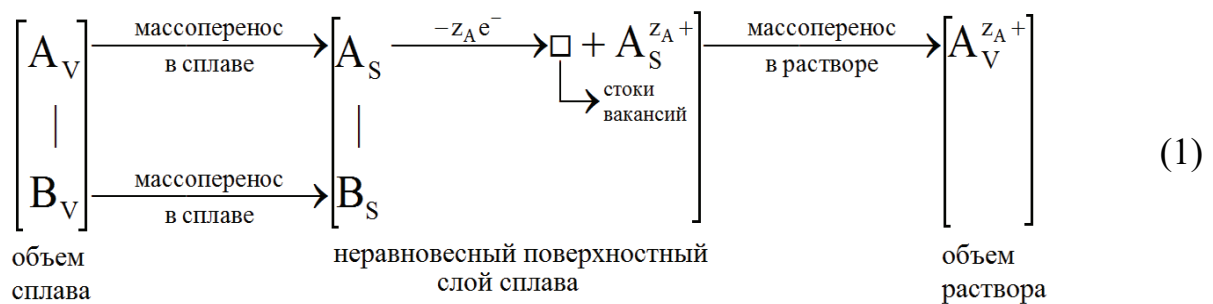
Во второй главе описана экспериментальная и вычислительная методическая база, используемая для решения поставленных научных задач. Даны характеристика и процедура металлургического синтеза исходных электродных материалов – гомогенных поликристаллических бинарных А,В-сплавов с различным содержанием электроотрицательного компонента А: твердых растворов систем Ag-Au (объемная атомная доля серебра $N_{Ag}^v = 0.65 \div 0.95$), Cu-Au ($N_{Cu}^v = 0.50 \div 0.96$), Ag-Pd ($N_{Ag}^v = 0.92 \div 0.96$) и α -фазы системы Zn-Ag ($N_{Zn}^v = 0.05 \div 0.25$). Приводятся используемые режимы растворения, а также составы растворов электролитов: нитратных – для сплавов на основе Ag; хлоридных – для сплавов на основе Au и Zn; сульфатных – для Cu-содержащих систем.

Описаны современные нестационарные методы установления диффузионной и нуклеационной кинетики СР сплавов в широком интервале изменения N_A^v (потенцио- и гальваностатический, а также потенциодинамический с линейной разверткой потенциала). Представлены микроскопические и электрохимические методы, позволяющие корректно оценить морфологическое состояние и

степень развития твердой поверхности сплава при СР. Для определения химического состава поверхности сплава применяется энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Для уточнения теоретической базы экспериментальных методов изучения кинетики диффузионно-контролируемого процесса СР твердых растворов (хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрии) используются оригинальные алгоритмы математического моделирования, построенные на основе аналитического (метод Лапласа-Карсона, метод разделения переменных, метод возмущений) и численного (метод конечных элементов) подходов.

Третья глава посвящена математическому моделированию процесса анодного избирательного растворения бинарного сплава, представляющего собой неупорядоченный твердый раствор замещения, в условиях морфологической и фазовой устойчивости поверхностного слоя.

Построена система уравнений, в наиболее общем виде описывающая процесс растворения гомогенного А,В-сплава при докритических потенциалах, когда процесс может быть описан следующей схемой:



Здесь \square – вакансия, z_A – число электронов. Решение системы уравнений осуществлено в рамках нескольких теоретических моделей (табл. 1), поэтапно учитывающих основные физико-химические и морфологические эффекты процесса СР сплава:

I. Преимущественное накопление одного из компонентов сплава на его поверхности в результате равновесной твердофазной адсорбции до начала СР.

II. Шероховатость поверхности электрода. Предполагали, что при докритическом СР фактор шероховатости $f_r = \text{const}$, т.е. развития поверхности сплава не происходит. Поверхность математически описывали несколькими фрактальными и нефрактальными, гармоническими и случайными, двумерными и трехмерными функциями с заданными средней высотой $\bar{\epsilon}$, а также минимальным (λ_{\min}), максимальным (λ_{\max}) и средним ($\bar{\lambda}$) расстоянием между соседними неровностями различной геометрической формы.

III. Смещение поверхности раздела сплав/раствор из-за селективного травления и эффекта Киркендалла¹.

IV. Релаксацию дефектности неравновесного поверхностного слоя сплава в результате замедленного исчезновения моновакансий в диффузионной зоне.

¹ Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М. : Наука, 1979. 343 с.

Таблица 1. Физико-химические модели селективного растворения

| Эффект | Модель | | | | |
|---------------------------|--------|---|----|-----|----|
| | 0 | I | II | III | IV |
| Поверхностная сегрегация | – | + | + | + | + |
| Шероховатость поверхности | – | – | + | ⊕ | ⊕ |
| Смещение границы раздела | – | – | – | + | + |
| Релаксация дефектности | – | – | – | – | + |

Приближенный учет эффекта по данным асимптотического анализа более простых моделей показан в табл. 1 символом "⊕". Если аналитическое или численное решение 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. Показано, что 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+} . Таким образом, модель 0 позволяет сформулировать условия реализации сугубо твердофазного диффузионного контроля, учитываемые при постановке более сложных нестационарных диффузионно-кинетических задач в моделях I-IV.

Итоговые решения таких задач получены с применением аналитических методов возмущений, разделения переменных и интегрального преобразования Лапласа-Карсона, а также численным методом конечных элементов. Они представлены в форме пространственно-временного концентрационного поля $N_A(x, y, z, t)$ и зависимости нестационарного диффузионного потока компонента А от времени $J_A(t)$ в токовых единицах, которая представляет собой хронограмму (транзиент) силы парциального тока растворения $I_A(t) = J_A(t) \cdot z_A F$, где F – число Фарадея. Учитывали, что вид искомой функциональной зависимости определяется типом граничного условия, когда заданы поток вещества на межфазной границе (хронопотенциметрия), его концентрация на поверхности раздела, которая поддерживается постоянной (хроноамперометрия) или же контролированно меняется во времени (вольтамперометрия).

Оказалось, что независимо от режима растворения парциальный ток процесса СР металла А из А,В-сплава, контролируемого твердофазно-диффузионным массопереносом, однотипно связан с характеристическим кинетическим параметром X нестационарного электрохимического метода:

$$I_A = K(D_A) \cdot X^{-1/2} \cdot \varphi_I \cdot \varphi_{II}(t) \cdot \varphi_{III} \cdot \varphi_{IV}(t). \quad (2)$$

В качестве X выступает время t – в хроноамперометрии, переходное время τ_A – в хронопотенциметрии и обратная скорость сканирования потенциала v^{-1} – в вольтамперометрии. Входящий в выражение (2) параметр $K(D_A)$ зависит от коэффициента диффузии D_A атомов металла А в сплаве и совпадает с наклоном

линейной $I_A, X^{-1/2}$ -зависимости, представляющей собой известные уравнения Коттреля, Санда или Рендлса-Шевчика соответственно при разном X .

Функции φ_k ($k = \text{I, II, III}$ или IV) в выражении (2) количественно описывают вклад основных физико-химических эффектов процесса СР в значение нестационарного диффузионного потока. Так, твердофазная сегрегация и смещение поверхности раздела сплав/раствор проявляются через стационарные коэффициенты φ_{I} и φ_{III} . Первому отвечает равновесная изотерма твердофазной адсорбции компонентов на границе сплава с водным раствором поверхностно-неактивных анионов. Параметр смещения границы сплав/раствор φ_{III} заметно зависит только от состава сплава. Таким образом, эффекты сегрегации и смещения границы можно отнести к линейным, так как они приводят к лишь к пропорциональному изменению наклона, но не искривлению критериальной параболической $J_A, X^{-1/2}$ -зависимости.

Функция $\varphi_{\text{II}}(t)$, 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 $\varphi_{\text{II}}(t)$ сильно зависит от фактора шероховатости. К тому же $\varphi_{\text{II}}(t)$ нелинейно снижается во времени (рис. 1), от f_r до 1, между характеристичными моментами t_1 и t_2 . Поэтому в асимптотическом приближении функция шероховатости принимает вид:

$$\varphi_{\text{II}}(t) = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2. \end{cases} \quad (3)$$

Формулы для расчета t_1 и t_2 приведены в табл. 2 и включают численные параметры M' , M'' и M''' , определяющие роль геометрической формы неровности в функции шероховатости, которая малозаметна, ибо $M' \approx M'' \approx M''' \cong \text{const}$.

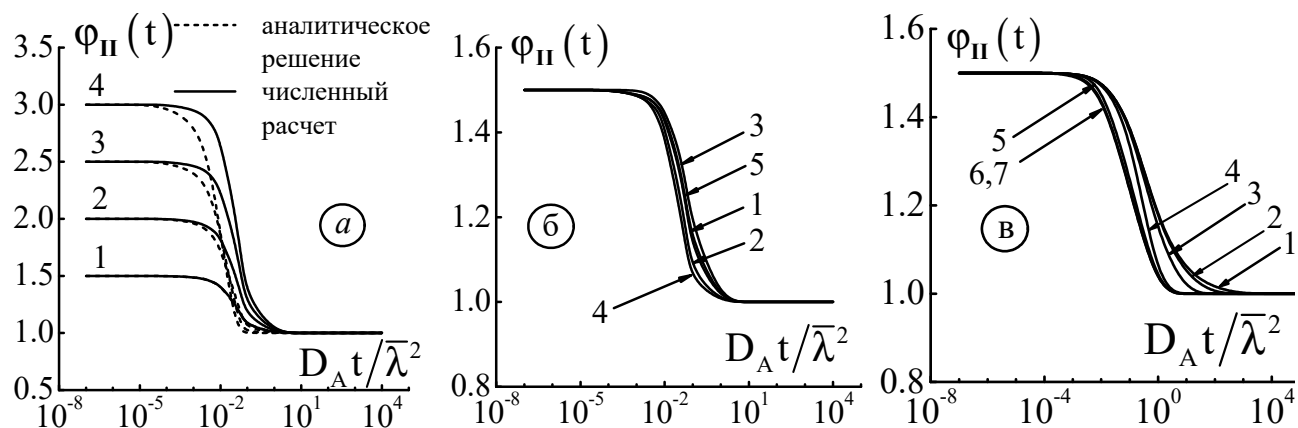


Рис. 1. (а) – Транзиенты функции шероховатости для потенциостатического процесса на электродах с синусоидальной поверхностью, $f_r = 1.5$ (1); 2.0 (2); 2.5 (3); 3.0 (4);

(б) – Зависимость функции шероховатости для гальваностатического процесса на электроде с $f_r = 1.5$ от времени для различных профилей: синусоидального (1); с одиночными выступами (2); пилообразного (3); трапецеидального (4); псевдослучайного (5);

(в) – Транзиент функции шероховатости для потенциодинамического процесса на электроде с $f_r = 1.5$ со случайной гофрированной поверхностью при разной безразмерной скорости сканирования потенциала $v z_A F \bar{\lambda}^2 / D_A RT = 10^{-2}$ (1); 10^{-1} (2); 1 (3); 10 (4); 10^2 (5); 10^3 (6); 10^4 (7)

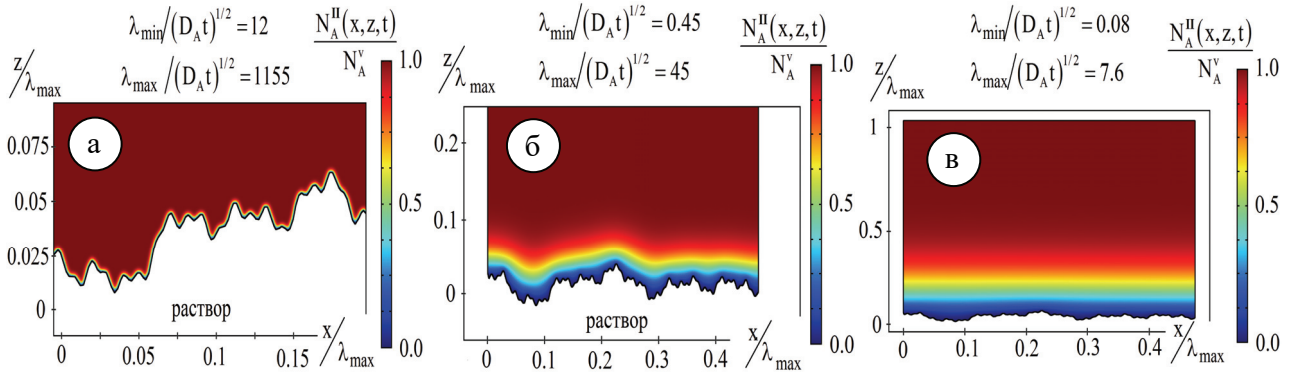


Рис. 2. Концентрационное поле электроотрицательного компонента в А,В-сплаве, численно рассчитанное в разные моменты времени вблизи поверхности, моделируемой случайной фрактальной функцией Вейерштрасса-Мандельброта (потенциостатический режим СР)

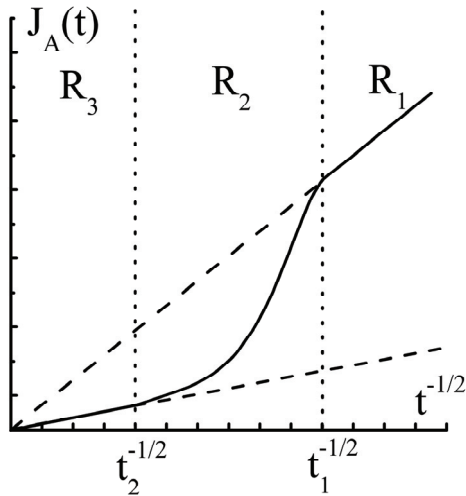


Рис. 3. Схематичная хронограмма А,В-сплава в рамках допущений модели II, представленная в критериальных параболических координатах

Таблица 2. Характеристичные времена t_1 и t_2

| потенциостатический режим | |
|----------------------------|--|
| t_1 | $(\lambda_{\min}^2 / M^* D_A) \ln [(f_r - 1) / (0.99 f_r - 1)]$ |
| t_2 | $(\lambda_{\max}^2 / M^* D_A) \ln [(f_r - 1) / 0.01]$ |
| гальваностатический режим | |
| t_1 | $(\lambda_{\min}^2 / M^* D_A) \ln [(f_r - 1) / (0.99 f_r - 1)]$ |
| t_2 | $(\lambda_{\max}^2 / M^* D_A) \ln [(f_r - 1) / 0.01]$ |
| потенциодинамический режим | |
| t_1 | $\frac{\lambda_{\min}^2}{M^* D_A} \ln \left[\frac{(f_r - 1) / (0.99 f_r - 1)}{\left(1 + 2e^{-0.02 \frac{\lambda_{\min}^2}{M^* D_A} \frac{z_A F}{RT} v} \right)} \right]$ |
| t_2 | $\frac{\lambda_{\max}^2}{M^* D_A} \ln \left[\frac{f_r - 1}{0.01 + 18.4 (f_r - 1) e^{46(1-f_r) \left(\frac{\lambda_{\max}^2}{M^* D_A} \frac{z_A F}{RT} v \right)^{1/2}}} \right]$ |

Причина снижения функции шероховатости во времени – уменьшение площади фронта диффузии с ростом толщины диффузионной зоны $\delta(t)$ при неизменных геометрических параметрах поверхности электрода λ_{\min} , λ_{\max} , $\bar{\lambda}$ и $\bar{\epsilon}$. При малых временах диффузионный фронт практически повторяет профиль электрода (рис. 2а). При этом поток диффузии определяется истинной площадью межфазной границы, а параболическая $J_A, t^{-1/2}$ -зависимость линейна (рис. 3, область R_1). Со временем профиль диффузионного фронта постепенно сглаживается (рис. 2б), его площадь снижается, а потому в пределах переходной зоны R_2 (рис. 3) уменьшается и поток диффузии. Наконец, при больших временах, когда δ заметно превосходит размер неровностей, фронт диффузии оказывается нечувствительным к шероховатости и становится практически гладким, плоским (рис. 2в). Здесь поток диффузии зависит от геометрической площади шероховатого электрода (рис. 3, область R_3).

Таким образом, $J_A, t^{-1/2}$ -хронограмму процесса СР можно условно разделить на три зоны, отвечающие разному соотношению δ и размера неровностей (рис. 3). Границы переходной зоны R_2 (времена t_1 и t_2) определяются значениями ко-

ээффициента диффузии, размеров неровностей, фактора шероховатости, а в случае вольтамперометрии – и скорости сканирования потенциала v (табл. 2).

Используя опытные хронограммы, можно с привлечением (2) и (3) оценить фактор шероховатости поверхности электрода. Пусть $I_A, t^{-1/2}$ -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

$$f_r = [I_A(t')/I_A(t'')] \cdot (t'/t'')^{1/2}. \quad (4)$$

С привлечением известных, независимо найденных значений f_r электрода использование (4) более перспективно для решения обратной задачи – определения $K(D_A)$ и, в частности, D_A (естественно, при выполнении условия $t \leq t_1$).

Таким образом, практическое использование критериальной параболической потенциостатической, гальваностатической или потенциодинамической $I_A, X^{-1/2}$ -зависимости для подтверждения диффузионного характера кинетических ограничений процесса возможно только после надежной оценки параметров хронограмм t_1 и t_2 . Последние могут быть найдены на основе независимых данных о расстоянии между неровностями, а также факторе шероховатости f_r . В первом приближении для расчета t_1 и t_2 можно использовать также 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 .

Наряду с эффектом шероховатости, необходимо учитывать еще один нелинейный эффект **IV** – релаксацию дефектности поверхностного слоя. Математически этот эффект описывается транзитной функцией $\varphi_{IV}(t)$, которая сложным образом зависит от коэффициента взаимодиффузии \tilde{D} , параметров мощности стока (константы образования бивакансий k_2 и среднего времени жизни моновакансий τ_{\square}) и концентрации неравновесных вакансий $N_{\square}(t)$. Релаксационное уменьшение N_{\square} приводит к зависимости \tilde{D} от времени и искривлению параболических хронограмм сплава¹. В случае же бесконечно высокой мощности стоков $N_{\square} = N_{\square}^{eq}$ (N_{\square}^{eq} - равновесная концентрация), при этом $\varphi_{IV}(t) = 1$.

Очевидно, что эффект релаксации может быть строго учтен, только если экспериментальная хронограмма получена в условиях постоянства функции шероховатости, когда нелинейность двух эффектов проявляется в разные периоды нестационарного процесса. Лишь в этом случае можно получить данные об основных диффузионно-кинетических свойствах поверхностного слоя, численно сопоставляя уравнения функции релаксации, найденные ранее для плоского электрода, с опытными хронограммами.

¹ Введенский А.В., Маршаков И.К., Стороженко В.Н. Электрохимия. 1994. Т. 30, № 4. С. 459.

Предложена итерационная процедура регрессионной обработки экспериментальных хронограмм А,В-сплава в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса. Использование такой процедуры позволяет корректнее определить значения коэффициентов диффузии D_A , взаимодиффузии \tilde{D} и $\tilde{D}(0)$, толщины диффузионной зоны в сплаве δ_{all} , концентрации неравновесных вакансий $N_{\square}(0)$ и параметров мощности стока k_2 и τ_{\square} . Более того, можно установить относительный вклад каждого из вышеперечисленных эффектов СР в формирование значений параметров твердофазной диффузионной зоны, а также оценить степень обратимости стадии разряда/ионизации (при $I_A = \text{const}$) и выявить характер кинетических затруднений на этапе генерации неравновесных вакансий (при перенапряжении $\eta = \text{const}$).

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по изучению твердофазной диффузионной кинетики селективного растворения бинарных металлических сплавов в "докритическом" режиме поляризации с использованием нестационарных электрохимических методов.

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 учтены основные особенности процесса, в том числе твердофазная адсорбция компонентов, исходная шероховатость электродной поверхности, перемещение межфазной границы, релаксация неравновесной вакансионной подсистемы в диффузионном слое сплава, а также массоперенос в растворе. Определена природа кинетических затруднений СР Ag,Au-сплавов на этапе генерации неравновесных моновакансий, а также установлена степень обратимости стадий ионизации Cu и Zn из твердых Cu,Au- и Zn,Ag-растворов в начальный период их избирательного растворения.

Твердофазный диффузионный массоперенос в Ag,Au-сплавах

Добавление золота в твердый раствор с серебром существенно замедляет его растворение в сравнении с чистым Ag. Однако при достижении некоторого критического потенциала E_{cr} плотность парциального анодного тока i_{Ag} резко возрастает, что вызвано фазовыми превращениями и развитием электродной поверхности. В соответствии с развитыми в Главе 3 физико-химическими моделями СР установление твердофазной диффузионной кинетики и поиск кинетических параметров массопереноса в твердых Ag,Au-растворах вели при анодных потенциалах $E < E_{cr}$, т.е. в условиях морфологической устойчивости поверхностного слоя.

При неизменной объемной концентрации ионов Ag^+ в растворе электролита парциальная скорость растворения серебра из Ag,Au-сплавов растет с увеличением перенапряжения и атомной доли Ag в сплаве (рис. 4 и 5). В критериальных для сугубо диффузионной кинетики $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -координатах опытные хроноамперограммы оказались существенно нелинейными.

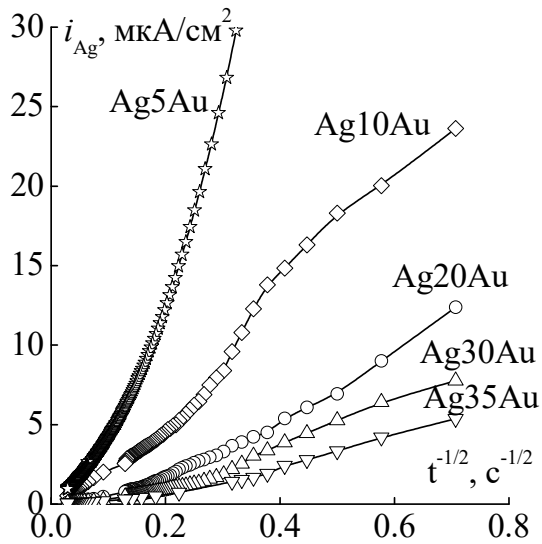


Рис. 4. Кривые спада тока Ag,Au-сплавов¹ в 0.1 М NaNO₃ + 0.001 М HNO₃ + 0.001 М AgNO₃ при перенапряжении $\eta = 0.1$ В

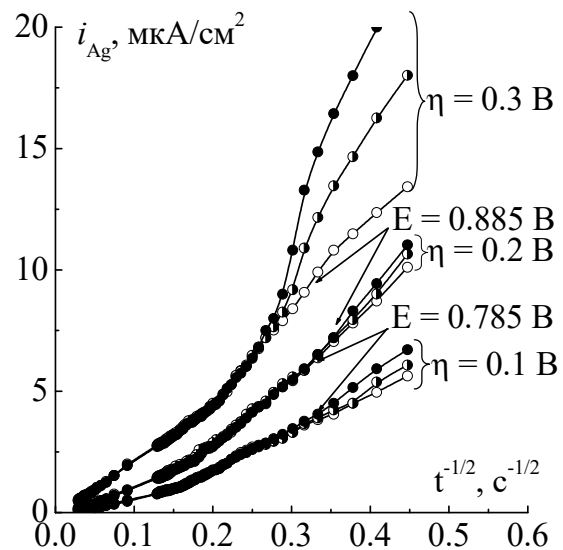


Рис. 5. Кривые спада тока, полученные на сплаве Ag20Au в 0.1 М NaNO₃+0.001 М HNO₃ + x М AgNO₃; x = 10⁻⁴ (○); 10⁻³ (●) и 10⁻² (●)

Показано, что смена контролирующей стадии не является причиной наблюдаемой нелинейности коттрелевых хронограмм. Действительно, введение катионов серебра в раствор электролита, а также высокие значения отношения D_{Ag^+}/D_{Ag} и тока обмена реакции разряда/ионизации Ag обеспечивают надежное выполнение условий твердофазного диффузионного режима СР на протяжении всего периода регистрации кривых спада тока для систем разного химического состава, причем независимо от перенапряжения.

Прогиб $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -характеристики, обусловленный шероховатостью электрода, должен наблюдаться при регистрации хронограммы в интервале $t_1 \leq t \leq t_2$, где t_1 и t_2 – границы переходной зоны R₂ (рис. 3). Их оценка по формулам, приведенным в табл. 2 для потенциостатического режима СР, показала, что оба временных параметра заметно превышают время снятия кривых спада тока. Следовательно, появление области нелинейности на коттрелевых хронограммах Ag,Au-сплавов вызвано не эффектом шероховатости.

Совокупность приведенных данных свидетельствует, что наиболее вероятной причиной нарушения прямолинейности кривых спада тока в коттрелевых координатах является постепенное исчезновение неравновесных моновакансий, формирующихся на начальном этапе СР. Найдено, что точечные дефекты с конечной скоростью ассимилируются с образованием бивакансий; это является причиной уменьшения коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} и, как следствие, изменения наклона $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -зависимости во времени.

Диффузионно-кинетические характеристики неравновесного поверхностного слоя Ag,Au-сплавов найдены в рамках предложенных в работе физико-химических моделей селективного растворения (рис. 6). Это позволяет сравнить степень влияния того или иного эффекта СР, а также сделать вывод о не-

¹ Здесь и далее число в формуле сплава равно атомной доле электроположительного или легирующего компонента.

обходимости его учета в твердофазной диффузионной кинетике процесса. Так, учет поверхностной сегрегации компонентов в поверхностном слое Ag,Au-сплавов по модели I не приводит к существенному изменению величины коэффициента диффузии. Различие снижается при увеличении атомной доли серебра в сплаве, поскольку при этом уменьшается и степень относительного обогащения поверхности сплава золотом¹.

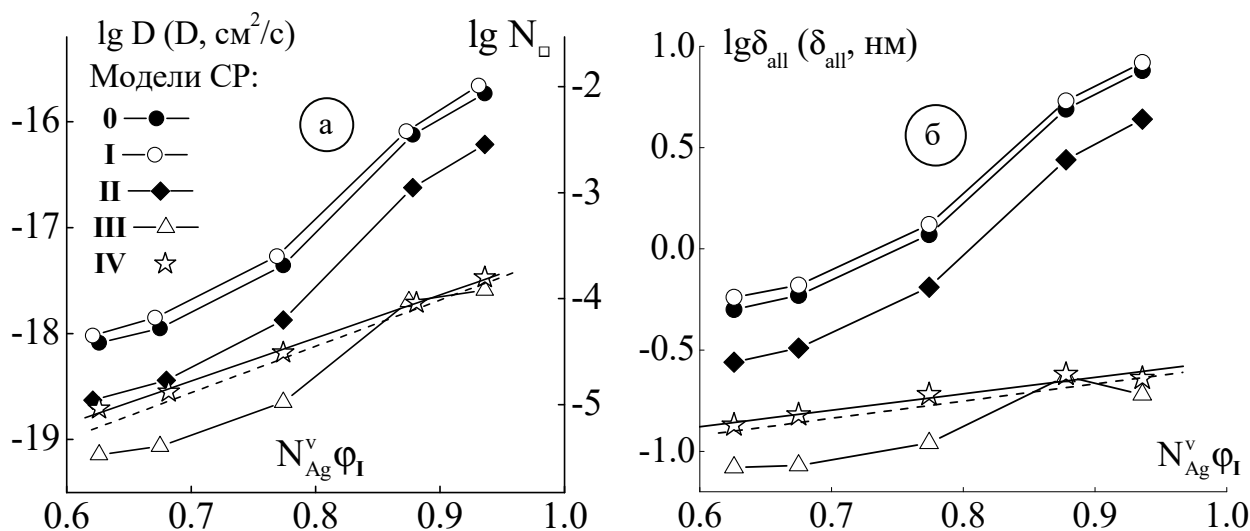


Рис. 6. (а) – Коэффициенты диффузии и взаимодиффузии ($D = D_{Ag}$, \tilde{D} или $\tilde{D}(0)$), концентрация вакансий N_v и $N_v(0)$, (б) – толщина диффузионной зоны в Ag,Au-сплавах, рассчитанные по разным моделям твердофазного массопереноса, в зависимости от содержания Ag на поверхности Ag,Au-сплава, а для модели IV – и в его объеме (пунктир)

В свою очередь поправка на f_r в рамках модели II в 2-4 раза снижает расчетные значения всех диффузионно-кинетических характеристик. Вычисление толщины диффузионного слоя в сплаве δ_{all}^{0-II} приводит к заключению, что она очень мала и на протяжении всего периода регистрации кривой спада тока намного меньше минимального расстояния между неровностями $\lambda_{min} = 0.092 \pm 0.003$ мкм, причем независимо от анодного перенапряжения и состава сплава (рис. 6).

Все это свидетельствует о том, что диффузионный фронт в твердой фазе Ag,Au-сплава практически идентичен по форме профилю шероховатой электродной поверхности. Поэтому поток диффузии и парциальный ток растворения Ag должны быть нормированы на единицу не геометрической S_g , а истинной площади поверхности электрода $S = S_g f_r$.

Массообмен электроотрицательного компонента с внешней средой, приводящий к существенному смещению межфазной поверхности и учитываемый в рамках модели III, играет заметную роль только при избирательном растворении сплавов, богатых этим компонентом.

Концентрационные зависимости спрямляются в логарифмических координатах лишь для коэффициентов $\tilde{D}(0)$, найденных по наиболее общей модели

¹ Бобринская Е. В., Введенский А. В. Электрохимия. 2001. Т. 37, № 9. С. 1102.

IV. Толщина диффузионной зоны $\delta_{\text{all}}^{\text{IV}}$ пропорциональна $[\tilde{D}^{\text{IV}}(0)]^{1/2}$, из чего однозначно вытекает линейная взаимосвязь между $\lg \delta_{\text{all}}^{\text{IV}}$ и $N_{\text{Ag}}^{\text{V}} \varphi_{\text{I}}$, которая и наблюдается на опыте (рис. 6б). Зависимость $\lg N_{\square}(0)$ от $N_{\text{Ag}}^{\text{V}} \varphi_{\text{I}}$ тоже практически линейна (рис. 6а). Этот факт принципиально важен для физикохимии 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.

Пересыщение поверхностного слоя Ag,Au-сплавов по моновакансиям характеризуется отношением $N_{\square}(0) / N_{\square}^{\text{eq}} \sim 10^{14}$, которое весьма велико. Соответственно существенной является и движущая сила релаксационных изменений в неравновесной вакансионной подсистеме.

Анализом линейных полулогарифмических зависимостей концентрации сверхравновесных вакансий, а также коэффициентов диффузии и взаимодиффузии от перенапряжения показано, что 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.

Твердофазный диффузионный массоперенос в Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах

Наличие переходной зоны на гальваностатических η,t -кривых релаксации перенапряжения сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au однозначно свидетельствует в пользу диффузионной природы затруднений процесса СР в кислой хлоридной среде. Показано, что при достижении переходного времени τ_{A} атомная доля цинка и меди на поверхности сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au снижается практически до нуля.

Значения характеристических параметров t_1 и t_2 , полученные по формулам, приведенным в табл. 2, существенно выше переходных времен, экспериментально найденных для обеих систем. В свою очередь, расчетные значения толщины диффузионного слоя в сплаве δ_{all} весьма невелики в сравнении с минимальным расстоянием между неровностями λ_{min} . Вследствие этого коэффициенты диффузии D_{A}^{II} рассчитали с поправкой на f_{r} , которая в приближении $\varphi_{\text{I}} = 1$ сводится к делению D_{A}^0 на f_{r}^2 . Как и в случае СР Ag,Au-систем, даже на тщательно полированных Cu,Au- и Zn,Ag-сплавах реальная морфология поверхности должна быть учтена, иначе существенно снижается точность определения диффузионной подвижности атомов.

Для оценки, насколько критичным является учет смещения межфазной поверхности при поиске диффузионных параметров по данным анодной хронопотенциометрии, нашли коэффициенты взаимодиффузии по модели III. Параметр \tilde{D}^{III} оказался меньше D_{A}^{II} , причем как для Cu,Au-, так и Zn,Ag-сплавов. В то же время если для Zn,Ag-сплавов различие между указанными величинами состав-

ляет не более 12%, то для сплавов системы Cu-Au с гораздо меньшей концентрацией электроположительного компонента оно достигает уже 40% (рис. 7).

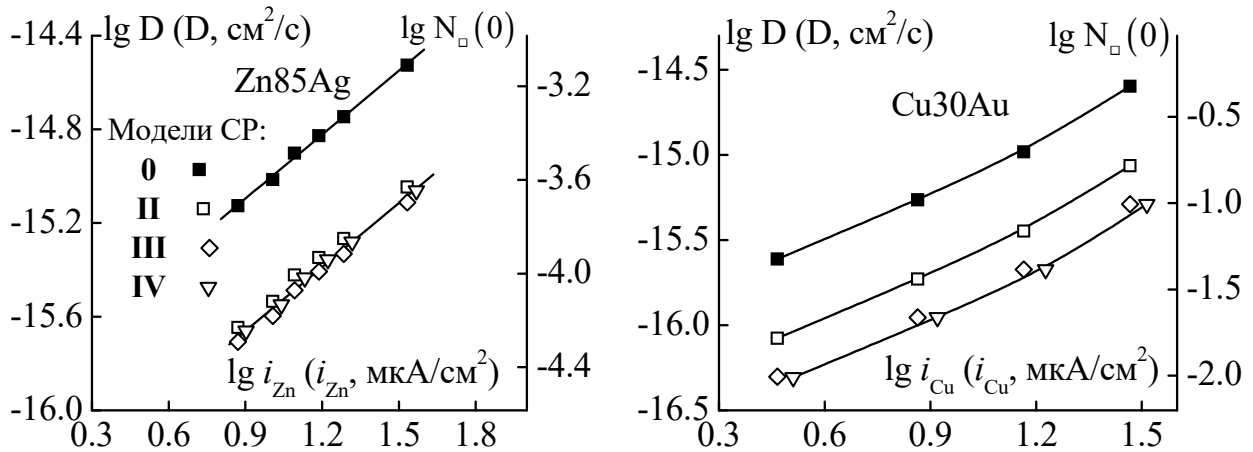


Рис. 7. Коэффициенты диффузии и взаимодиффузии ($D = D_{\text{Zn}}, D_{\text{Cu}}, \tilde{D}$ или $\tilde{D}(0)$), а также концентрация неравновесных вакансий $N_v(0)$ в зависимости от плотности парциального тока растворения электрохимически отрицательного компонента

Отношение $D_A^{\text{II}}/\tilde{D}^{\text{III}}$ увеличивается и по мере роста N_A^v внутри каждой группы сплавов. Такой результат снова подтверждает, что роль смещения межфазной границы в значении коэффициента диффузии тем выше, чем больше атомная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

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. 7). Критерий диффузионной кинетики – параметр Санда $i_A \tau_A^{1/2}$ также не остается постоянным (рис. 8), как того следовало бы ожидать в отсутствие каких-либо замедленных недиффузионных стадий процесса СР, а также при $D_A = \text{const}$ или $\tilde{D} = \text{const}$.

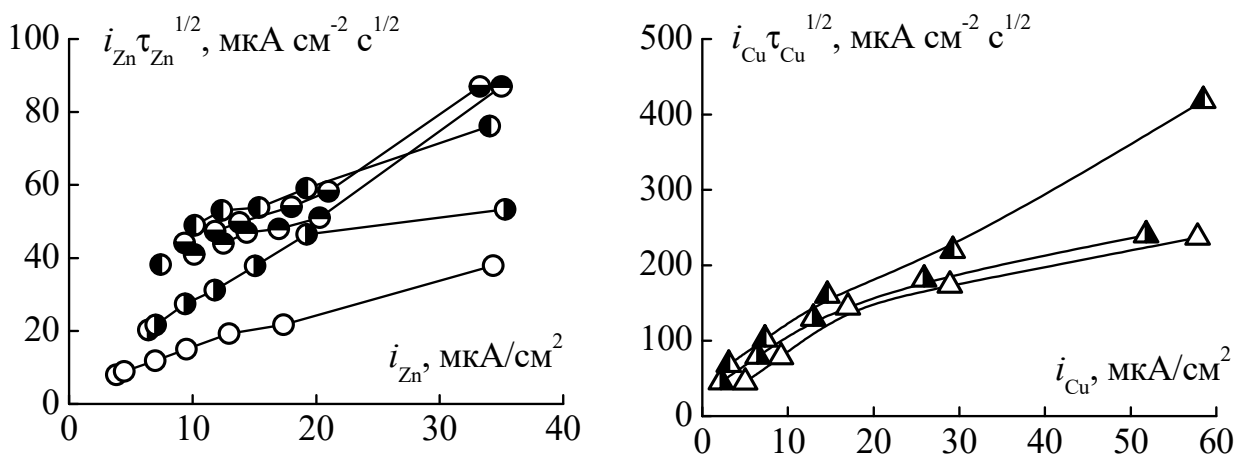


Рис. 8. Роль плотности тока в значении параметра Санда для Zn,Ag-сплавов с $N_{\text{Zn}}^v = 0.05$ (○); 0.10 (●); 0.15 (◐); 0.20 (◑); 0.25 (◒) и Cu,Au-сплавов с $N_{\text{Cu}}^v = 0.50$ (△); 0.60 (▲); 0.70 (▴)

В рамках наиболее общей модели IV процесса СР влияние тока гальваностатической поляризации на параметр Санда и коэффициенты диффузии можно объяснить моновакансионным атомарным механизмом массопереноса в твердых растворах замещения. Концентрация неравновесных вакансий $N_{\square}(0)$, генерируемых на начальном этапе СР компонента А, а значит, и коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(0)$, зависят от i_A . Отсюда и следует рост параметра Санда, однако прямой пропорциональности между $\tilde{D}^{IV}(0)$ и i_A не наблюдается. Вследствие этого роль парциального тока ионизации А в значении параметра Санда реализуется достаточно сложным образом и эффект оказывается нелинейным (рис. 8). Видимо, в модели IV излишне упрощена картина стока вакансий.

Атомная доля сверхравновесных моновакансий $N_{\square}^{IV}(0)$ существенно повышается как при увеличении i_A (рис. 7), так и с ростом содержания серебра или золота в сплавах. 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.

Анализ транзиев перенапряжения свидетельствует о квазиравновесности стадий ионизации цинка и меди при СР соответствующих сплавов в хлоридной среде. 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.

Для Cu,Au-сплавов можно считать, что сток моновакансий с исчезновением на структурных дефектах гораздо менее эффективен, чем формирование бивакансий. Ситуация противоположна для Zn,Ag-сплавов, ибо менее вероятным является уже образование бивакансионных комплексов. Следует отметить, что 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 на основе Ag и Cu 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.

В пятой главе описываются условия инициации процесса развития поверхности бинарных гомогенных металлических сплавов при селективном растворении. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие эффект морфологической дестабилизации поверхности сплавов серебра с золотом и палладием при закритических 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.

Моделирование критического состояния поверхности сплавов

Изменение поверхностного рельефа можно 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 поверхности – с другой. Считали, что достижению критического состояния отвечает баланс противоположно действующих потоков селективного растворения электроотрицательного и поверхностной диффузии (ПД) электроположительного компонентов.

При моделировании критического состояния селективно растворяющегося А,В-сплава предполагали, что при $E \approx E_{cr}$ лимитирующей стадией СР может быть твердофазный диффузионный массоперенос по вакансионному механизму, необратимая ионизация электроотрицательного компонента А или же диффузия его ионов в растворе электролита. Учитывая, что по мере искривления поверхности за счет СР нарастает сглаживающий поток поверхностной диффузии ад-атомов В, получили уравнение баланса нормального (J^{CP}) и латерального ($J^{ПД}$) потоков, способствующего поддержанию морфологической устойчивости поверхностного слоя. Решением этого уравнения являются формулы для расчета критического перенапряжения η_{cr} и критического потенциала E_{cr} :

$$\eta_{cr}(N_B^v, a_{A^{z_{A^+}}}) = f(N_B^v) + \rho_\eta \cdot \lg a_{A^{z_{A^+}}}, \quad (5a)$$

$$E_{cr}(N_B^v, a_{A^{z_{A^+}}}) = E_{A^{z_{A^+}}|A,B\text{-alloy}}^0 + f(N_B^v) + \rho_E \cdot \lg a_{A^{z_{A^+}}}. \quad (5b)$$

Здесь $E_{A^{z_{A^+}}|A,B\text{-alloy}}^0$ – стандартный электродный потенциал, $f(N_B^v)$ – функция, достаточно сложным образом зависящая от состава сплава. При $N_B^v = \text{const}$ полулогарифмические зависимости обоих критических параметров от активности ионов растворяющегося металла, т.е. $\eta_{cr}, \lg a_{A^{z_{A^+}}}$ - и $E_{cr}, \lg a_{A^{z_{A^+}}}$ - характеристики, должны быть линейны, причем их наклоны ρ_η и ρ_E весьма чувствительны к соотношению скоростей стадий переноса заряда и диффузии (табл. 3).

Таблица 3. Теоретический наклон линейных участков на полулогарифмических зависимостях критического перенапряжения η_{cr} и потенциала E_{cr} от активности ионов $A^{z_{A^+}}$ в растворе

| Стадия, лимитирующая СР сплава | $\rho_\eta = d\eta_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}}$ | $\rho_E = dE_{cr}/d \lg a_{A^{z_{A^+}}}$ |
|--|--|--|
| Твердофазный массоперенос | 0 | $2.3RT/z_A F$ |
| Перенос заряда | $-2.3RT/z_A F$ | 0 |
| Диффузия $A^{z_{A^+}}$ в растворе | | |
| Перенос заряда + массоперенос $A^{z_{A^+}}$ | | |
| Перенос заряда + твердофазный массоперенос | $-2.3RT/z_A F \div 0$ | $0 \div 2.3RT/z_A F$ |
| Диффузия $A^{z_{A^+}}$ + твердофазный массоперенос | | |

Кинетика СР сплавов в критическом состоянии поверхностного слоя

Экспериментальные зависимости E_{cr} и η_{cr} от активности потенциалопределяющих катионов спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 9), их наклон практически не зависит от концентрации электроположительного компонента, но меняется при варьировании природы компонентов (табл. 4).

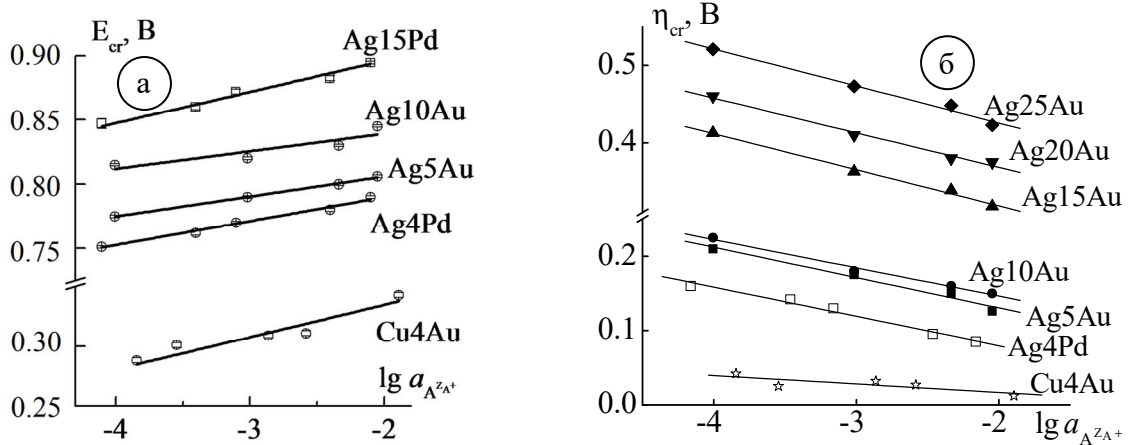


Рис. 9. Зависимость критического потенциала (а) и критического перенапряжения (б) сплавов от активности катионов растворяющегося металла

Таблица 4. Средние (по составу) наклоны опытных логарифмических зависимостей критических потенциала и перенапряжения от активности ионов растворяющегося металла

| Наклон | Сплавная система | | |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Ag-Au | Cu-Au | Ag-Pd |
| $dE_{cr}/d\lg a_{A^{zA^+}}, B$ | 0.014 ± 0.002 | 0.027 ± 0.007 | 0.021 ± 0.004 |
| $-d\eta_{cr}/d\lg a_{A^{zA^+}}, B$ | 0.043 ± 0.004 | 0.011 ± 0.003 | 0.039 ± 0.004 |

Сопоставление этих наклонов с теоретическими данными (табл. 3) свидетельствует о том, что кинетика СР изучаемых сплавов в окрестности критического потенциала при комнатной температуре является смешанной и существенно осложнена атомарным переносом в твердой фазе.

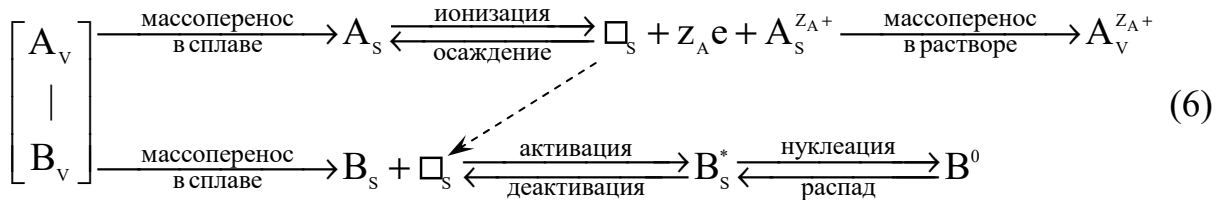
С ростом концентрации электроположительного компонента в сплаве оба критических параметра (η_{cr} и E_{cr}) увеличиваются (рис. 9). Регрессионный анализ концентрационных η_{cr}, N_{Au}^v -зависимостей, полученных для Ag,Au-сплавов и перестроенных при условии $a_{Ag^+} = \text{const}$ в координатах, критериальных для различной кинетики СР, подтвердил диффузионную природу контролирующей стадии процесса в окрестности критического потенциала.

Изменение объемного химического состава за счет введения в Ag,Au-сплав микродобавок Ni, Ti и Si приводит к небольшому росту E_{cr} и η_{cr} . Аналогичный эффект в случае Ag,Au- и Cu,Au-сплавов оказывает добавление бензойной, капроновой, валериановой кислот в раствор электролита. Видимо, образование поверхностных оксидов никеля, титана и кремния, а также адсорбция поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) на поверхности сплава приводит к снижению параметров как поверхностно-, так и объемно-диффузионного массопереноса, но в различной степени. Как следствие, затрудняется достижение критического состояния поверхности селективно растворяющихся сплавов.

Намного более значительные изменения в значениях E_{cr} и η_{cr} наблюдаются при варьировании химического состава сплава. Замена Au на Pd в сплавах с близким содержанием Ag вызывает заметное снижение как E_{cr} , так и η_{cr} , причем отмеченная тенденция не зависит от активности ионов Ag^+ в растворе (рис. 9) и может быть связана лишь с существенно более низкой поверхностно-диффузионной подвижностью палладия. Как и предсказывает формула (5б), критические параметры Cu,Au-сплавов ниже, чем сплавов системы Ag-Au, ибо стандартный электродный потенциал Cu меньше в сравнении с Ag.

В шестой 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 потенциалах.

При достижении критической степени дефектности поверхностного слоя электроположительный компонент A,B-сплава переходит в метастабильное, энергонасыщенное состояние V^* за счет сопряжения¹ парциальных гетерогенных процессов по неравновесным вакансиям. Становится термодинамически возможной необратимая фазовая перегруппировка, т.е. рекристаллизация его ад-атомов в собственную высокоразвитую фазу V^0 . Теоретическое описание процесса рекристаллизации в данной работе осуществлено в рамках формально-кинетического подхода. Учитывали, что при закритических зарядах $q > q_{cr}$ и потенциалах $E > E_{cr}$ в схему СР вовлекаются не только стадии объемного взаимно-диффузионного твердофазного транспорта компонентов A и B, жидкофазной диффузии ионов A^{Z_A+} , но и фазовый переход $V^* \rightarrow V^0$:



Предполагали, что формирование и рост высокоразвитой фазы V^0 протекает по механизму гетерогенной нуклеации и массовой рекристаллизации. Решением полной системы уравнений материального баланса с учетом условий постоянства числа узлов кристаллической решетки в трехкомпонентной системе A–B– \square и квазистационарности процесса СР по интермедиатам, а именно ад-атомам B_s^* , получили выражение для плотности тока электроотрицательного компонента:

$$i_A(t) = \begin{cases} i_A^{mass}(t), & \text{если } t \leq t_{cr}; \\ i_A^{mass}(t) + z_A F \cdot j_B^{nucl}(t), & \text{если } t > t_{cr}. \end{cases} \quad (7)$$

Она включает в себя $i_A^{mass}(t)$ - плотность тока СР металла A, контролируемого объемной диффузией и $j_B^{nucl}(t)$ - плотность поверхностно-диффузионного пото-

¹ Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Защита металлов. 1991. Т. 27, № 1. С. 3.

ка металла В, который определяет дополнительный вклад в скорость растворения металла А, обусловленный протеканием процесса ФП. При получении (7) учтено, что процесс фазового превращения $V^* \rightarrow V^0$ начинается не мгновенно, даже если $E > E_{cr}$, ибо для достижения критического уровня дефектности в диффузионной зоне требуется определенное время t_{cr} на пропускание критического заряда q_{cr} . Оно зависит, в том числе, от химического состава сплава и электродного потенциала.

Формула (7) лежит в основе алгоритма поиска транзиента плотности потока $j_B^{nucl}(t)$ по хроноамперометрическим данным, если предположить, что сила тока ионизации компонента А удовлетворяет обобщенному модифицированному уравнению Коттреля (2) не только при $E < E_{cr}$, но и при закритических условиях анодной поляризации. Тогда вначале по (2) можно рассчитать плотность тока $i_A^{mass}(t \geq t_{cr})$, а затем по разности опытной плотности общего, фиксируемого в электрической цепи тока i_A и расчетной плотности диффузионного тока i_A^{mass} найти хронограмму $j_B^{nucl}(t) = [i_A(t) - i_A^{mass}(t)] / z_A F$, отвечающую процессу фазообразования с участием электроположительного компонента В.

Принимали, что появление зародышей собственной фазы золота и палладия, протекающее параллельно с СР, не сразу приводит к масштабным морфологическим изменениям, а потому плотность потока фазообразования j_B^{nucl} вначале находили в приближении постоянства площади поверхности электрода. Очевидно, такой подход корректен лишь в начальный период нуклеационного процесса, когда сколь-либо заметные морфологические изменения в рельефе поверхности еще не успели развиться. Именно здесь проявляются преимущества "быстрых" нестационарных измерений тока в условиях потенциостатического контроля, когда превышение $\Delta E_{cr} = E - E_{cr}$ невелико.

Анализ кинетической ситуации в процессе ФП, а именно выявление природы контролирующей стадии и определение эффективной константы скорости проводили, используя формулы кристаллизационной кинетики. Для этого опытные зависимости плотности потока ФП от времени нуклеации $t_{nucl} = t - t_{cr}$ перестраивали в координатах, критериальных для различных диффузионно-кинетических режимов формирования собственной фазы благородного компонента исследуемых сплавов (табл. 5). Наклоны линейных участков критериальных транзиентов определяют значение эффективных констант скоростей соответствующих процессов, которые в табл. 5 обозначены k_{2D}^{kin} , k_{2D}^{diff} , k_{3D}^{kin} и k_{3D}^{diff} .

Оказалось, что во всех случаях линеаризация транзиентов потока фазового превращения на поверхности Au- и Pd-содержащих сплавов, построенных на основе серебра или меди, осуществима лишь в координатах, критериальных для 3D-нуклеации. Так, надежное спрямление хроноамперограмм наблюдается в начальный период ФП только в координатах $j_B^{nucl} \sim t_{nucl}^{1/2}$, критериальных для режима мгновенной активации потенциальных центров зародышеобразования, когда рост собственной объемной фазы золота Au^0 или палладия Pd^0 контролируется диффузией ад-атомов по поверхности электрода (рис. 10-12).

Таблица 5. Транзиенты плотности потока нуклеации¹

| Геометрия зародыша | Режим роста зародыша | Активация центров нуклеации | Координаты линейаризации транзientа плотности 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 | $j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}^{1/2}$ |
| | | Непрерывная | $j_B^{\text{nucl}} \sim k_{3D}^{\text{diff}} \cdot t_{\text{nucl}}^{3/2}$ |

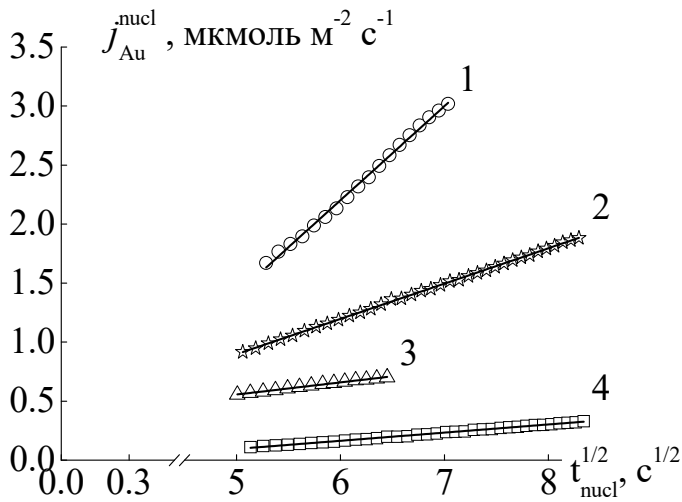


Рис. 10. Транзиенты плотности потока ФП в сплавах Ag10Au (1,3), Ag15Au (2) и Ag15Au0.5Ni (4), полученные в нитратном ($c_{\text{Ag}^+}^{\text{v}}=0.001 \text{ M}$) растворе без ПАОВ (1,2,4), а также в присутствии 0.001 M валериановой кислоты (3), перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией; $\Delta E_{\text{cr}} = 40 \text{ мВ}$

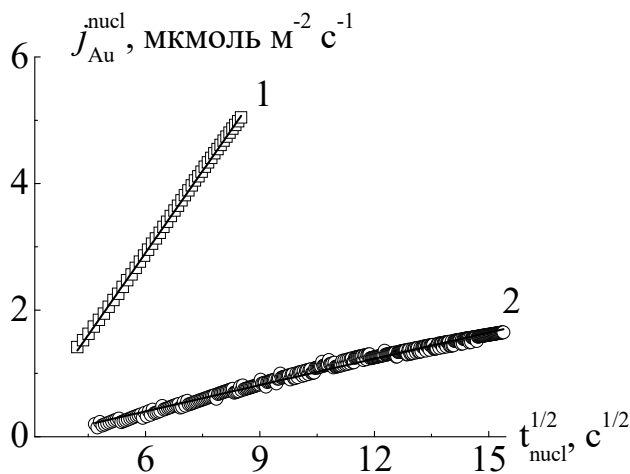


Рис. 11. Транзиенты плотности потока нуклеации золота при СР сплава Cu4Au, полученные при $\Delta E_{\text{cr}} = 35 \text{ мВ}$ в сульфатном ($c_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{v}}=0.01 \text{ M}$) растворе без ПАОВ (1), а также в присутствии 0.001 M бензойной кислоты (2), перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией

¹Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-М, 1997. 384 с.;
Исаев В. А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург : УрО РАН, 2007. 123 с.

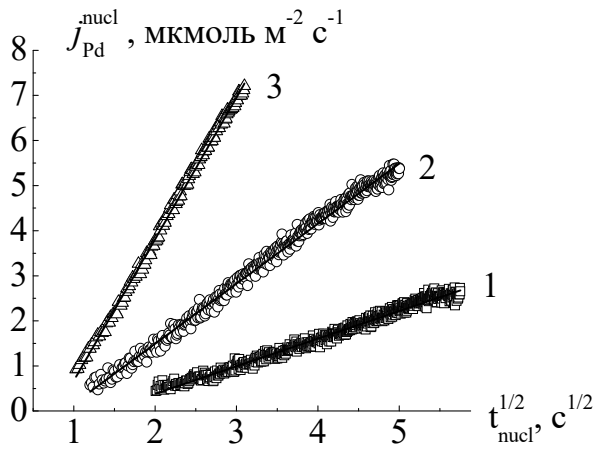
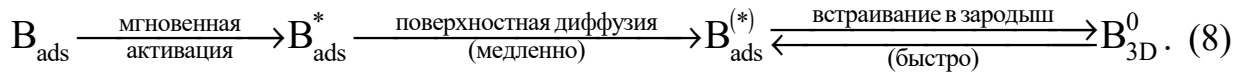


Рис. 12. Транзиенты плотности потока нуклеации палладия при СР сплава Ag4Pd, полученные при $\Delta E_{cr} = 40$ (1), 50 (2) и 60 (3) мВ в нитратном ($c_{Ag^+}^v = 0.001$ М) растворе, перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией

Поверхностно-диффузионный механизм ФП подтвержден и сопоставлением опытных кинетических зависимостей, перестроенных с учетом эффекта развития электродной поверхности, с теоретическими j_B^{nucl}, t_{nucl} -кривыми 3D-нуклеации, которые описывают весь период фазообразования от зарождения изолированных зародышей при малых t_{nucl} до роста новой фазы (рис. 13). Таким образом, брутто-процесс анодного фазообразования $V^* \rightarrow V^0$ (где $V = Au$ или Pd) может быть детализирован следующим образом:



Показательно, что добавление легирующих компонентов (Ni, Ti и Si) в Ag,Au-сплав, как и введение в раствор электролита поверхностно-активных веществ (валериановая, капроновая и бензойная кислоты) не изменяет кинетику процесса фазообразования. Действительно, хронограммы потока, как и прежде, линейризуются лишь в координатах, критериальных для 3D-нуклеации с мгновенной активацией и поверхностно-диффузионным контролем (рис. 10 и 11).

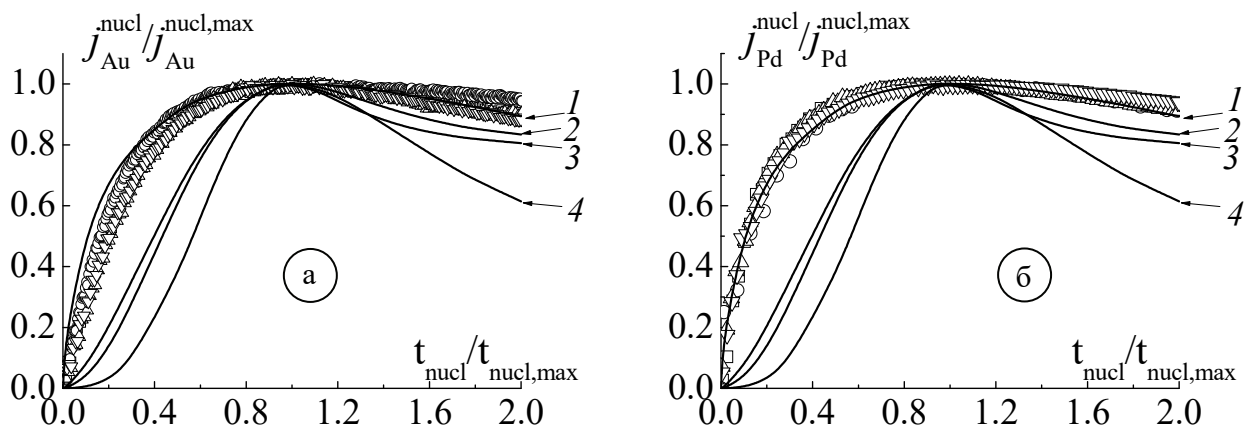


Рис. 13. Сопоставление опытных кинетических кривых фазового превращения (а) – золота при СР сплава Ag25Au и (б) – палладия при СР сплавов Ag4Pd (□) и Ag8Pd (○, △, ▽) с теоретическими зависимостями, рассчитанными для разных режимов роста 3D-фазы: (1) – диффузионный режим, мгновенная активация; (2) – кинетический режим, мгновенная активация; (3) – кинетический режим, непрерывная активация; (4) – диффузионный режим, непрерывная активация. Превышение анодного потенциала над критическим: (а) – $\Delta E_{cr} = 40$ (□), 50 (○), 60 (△), 70 мВ (▽); (б) – $\Delta E_{cr} = 90$ (○), 160 (△), 170 (□), 190 мВ (▽)

Количественную оценку роли различных факторов (атомная доля благородного компонента N_B^V , превышение потенциала над критическим ΔE_{cr} , легирование, наличие ПАОВ) в кинетике фазовой перегруппировки благородного компонента на поверхности селективно растворяющихся сплавов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd вели, анализируя не только плотность потока j_{Au}^{nucl} (рис. 10-12), но и значения формальной константы скорости 3D-нуклеационного процесса $k_{3D}^{diff} = dj_B^{nucl} / dt_{nucl}^{1/2}$, полученные из наклона парциальной $j_B^{nucl}, t_{nucl}^{1/2}$ -зависимости.

Оказалось, что j_B^{nucl} и k_{3D}^{diff} несистематично меняются с содержанием золота в Ag,Au- или Cu,Au-сплаве. Роль ΔE_{cr} является более определенной: для всех исследуемых сплавных систем при увеличении этого параметра значение потока ФП резко возрастает; как правило, увеличивается и константа скорости процесса k_{3D}^{diff} (табл. 6). Скорее всего, это связано с увеличением градиента концентрации ад-атомов V_{ads}^* на поверхности сплава.

Таблица 6. Эффективная константа скорости фазообразования k_{3D}^{diff} (мкмоль·м⁻²·с^{-3/2}) 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 | 0.025 | – | 0.094 | 0.221 |
| Ag8Pd | 0.071 | 0.094 | 0.122 | 0.167 |
| Ag5Au | 0.040 | 0.261 | 0.474 | 1.030 |
| Ag15Au | 0.048 | 0.055 | 0.282 | 0.289 |
| Ag15Au0.5Ni | – | – | 0.081 | 0.082 |
| Ag15Au0.5Si | 0.014 | – | 0.063 | 0.246 |
| Ag15Au0.5Ti | 0.001 | – | 0.051 | 0.116 |
| Ag20Au | 0.065 | 0.116 | 0.415 | 0.776 |
| Ag30Au | 0.134 | 0.382 | 0.665 | 1.750 |
| Cu4Au | 0.093 | 0.166 | 1.030 | 2.280 |
| Cu10Au | 0.052 | 0.052 | 0.176 | 0.767 |
| Cu15Au | 0.363 | 0.415 | 0.529 | 4.900 |

Факт сильного влияния анодного потенциала на скорость ФП указывает на определяющую роль СР серебра и меди из сплавов с золотом и палладием в кинетике образования собственной фазы Au^0 или Pd^0 в закритической области потенциалов. Действительно, именно растворение Ag и Cu приводит к резкому увеличению атомной доли неравновесных моновакансий в диффузионной зоне сплава и, как следствие, ее пересыщению по ад-атомам золота или палладия.

Скорость формирования собственной фазы золота и параметр k_{3D}^{diff} заметно снижаются при легировании сплава, а также в присутствии ПАОВ. Можно предположить, что адсорбция молекул органических кислот на поверхности сплава приводит к блокировке части активных центров поверхности. Нельзя исключать при этом и возможность уменьшения поверхностно-диффузионной подвижности ад-атомов золота, что затрудняет их перегруппировку в фазу Au^0 .

Вероятно, это служит причиной снижения скорости избирательного растворения серебра или меди из сплава, что приводит к замедлению процесса генерации сверхравновесных вакансий, росту E_{cr} и, в конечном итоге, затруднениям ФП в целом. Легирующие Ag,Au-сплав добавки никеля, титана и кремния при потенциалах растворения серебра окисляются, вероятно, образуя оксиды-"стопоры" фазового превращения $V^* \rightarrow V^0$.

Характерно, что скорость ФП золота заметно выше для Cu,Au-сплавов по сравнению с Ag,Au-сплавами. 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, скорее всего, из-за более значительных напряжений в решетке, связанных с различием атомных радиусов компонентов. Косвенно об этом свидетельствуют и более низкие значения критического потенциала для Cu,Au-сплавов (рис. 9).

Анализ показывает, что для процесса ФП в ходе СР палладий-содержащих сплавов константа скорости фазообразования принимает заметно более низкие значения в сравнении с Ag,Au- и Cu,Au-системами. Учитывая, что на значение параметра k_{3D}^{diff} влияет несколько факторов – число активных центров зародышеобразования, градиент концентрации адсорбированных атомов благородного металла и коэффициент их поверхностной диффузии, то для твердых растворов разных систем сходного состава и при одинаковом превышении критического потенциала наблюдаемый эффект можно объяснить только более высокой диффузионной подвижностью ад-атомов золота в сравнении с палладием.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретическое моделирование показывает, что твердофазный диффузионный массоперенос становится скоростью-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 подсисте-

мы, 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.

Список опубликованных работ:

Монография:

1. Козадеров О. А. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов / О. А. Козадеров, А. В. Введенский. – Воронеж : Научная книга, 2014. – 288 с.

Глава в коллективной монографии:

2. 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.

Статьи:

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Козадеров О. А. Вольтамперометрия селективного растворения Ag, Au-сплавов в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 661-670.

11. 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.

12. Твердофазная диффузия при потенциостатическом растворении серебра, легированного золотом / О. А. Козадеров, О. В. Сажнева, О. В. Королева, А. В. Введенский // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 360-371.

13. Твердофазная диффузия при гальваностатическом анодном растворении Zn, Ag- и Cu, Au-сплавов / О. А. Козадеров, Е. В. Бобринская, Т. В. Карташова, А. В. Введенский // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 485-495.

14. 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.

15. 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. – № 3. – С. 7-14.

16. 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.

17. Козадеров О. А. Разделение парциальных потоков образования новой фазы и электродной реакции импульсным потенциостатическим методом / О. А. Козадеров, И. А. Гуторов, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 275-283.

18. Козадеров О. А. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 452-459.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. 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.

23. Козадеров О. А. Анодное селективное растворение гомогенных сплавов золота и палладия с медью и серебром : развитие поверхности и гетерогенная нуклеация / О. А. Козадеров // Вестник Тамбовского государственного университета. – 2013. – Т. 18, вып. 5. – С. 2212-2216.

24. 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.

25. 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.

Тезисы докладов:

26. Козадеров О. А. Селективная коррозия сплавов : от деструктивного эффекта к синтезу нанопористых металлов / О. А. Козадеров // Тезисы докладов III Международной конференции "Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии". – Москва, 2016. – С. 15.

27. Kozaderov O. A. Anodic selective dissolution of homogeneous alloys : mass-transfer and nucleation kinetics / O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. – Moscow, 2015. – P. 55.

28. Козадеров О. А. Диффузионная и нуклеационная кинетика анодного селективного растворения гомогенных сплавов / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Материалы VII Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015". – Воронеж, 2015. – С. 91-93.

29. Kozaderov O. A. Anodic synthesis of nanoporous metals by dealloying : thermodynamic and kinetic aspects / O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion. – Nohfelden-Bosen (Germany), 2014. – P. 24.

30. Козадеров О. А. Диффузионный массоперенос при анодной модификации поверхностного слоя гомогенных металлических сплавов / О. А. Козадеров, А. В. Введенский // Тезисы докладов VI Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". – Иваново, 2014. – С. 114.

31. Formation of high-developed surface layer at dealloying of silver-palladium alloys / O. A. Kozaderov, A. V. Dorokhov, E. V. Eliseeva, A. V. Vvedenskii // Ab-

stracts of the 9th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. – Moscow, 2010. – P. 168.

32. Vvedenskii A. V. Problem of phase transformations in the surface layer of homogeneous alloys at selective dissolution : thermodynamic, kinetic and corrosion aspects / A. V. Vvedenskii, I. K. Marshakov, O. A. Kozaderov // Abstracts of the European Corrosion Congress EUROCORR 2010. – Moscow, 2010. – P. 244.

33. Kozaderov O. A. Selective dissolution of homogeneous alloys in solid-phase diffusion regime / O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the 5th Baltic Conference on Electrochemistry. – Tartu (Estonia), 2008. – P. 48.

34. Фазовые превращения в поверхностном слое гомогенных сплавов при селективном растворении / О. А. Козадеров, О. В. Королева, А. В. Саратова, А. В. Введенский // Материалы IV Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008". – Воронеж, 2008. – Т. 1. – С. 143-145.

35. Kozaderov O. A. Non-stationary solid-phase diffusion at anodic selective dissolution of homogeneous Ag-Au, Cu-Au and Zn-Ag Alloys / O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the European Corrosion Congress EUROCORR 2007. – Freiburg (Germany), 2007. – P. 58.

36. Koroleva O. V. Critical dealloying potential of Ag-Au and Cu-Au alloy / O. V. Koroleva, O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. – Edinburgh (UK), 2006. – P. 31.

37. Kozaderov O. A. Investigation of electrochemical processes on rough electrodes by non-stationary methods : theoretical simulation and experiment / O. A. Kozaderov, A. V. Vvedenskii // Abstracts of the Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference. – Vilnius (Lithuania), 2005. – P. 78.

38. Complex adsorption-diffusion method for determination of metals and alloys surface roughness factor / O. A. Kozaderov, E. V. Bobrinskaya, G. E. Shcheblykina, A. V. Vvedenskii // Proceedings of the 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium. – Helsinki (Finland), 2004. – P. 298-304.

Автор выражает глубокую признательность

*доктору химических наук, профессору Введенскому Александру Викторовичу
за всестороннюю поддержку, плодотворные идеи и ценные советы*