

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗОЛОТА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ Cu,Au-СПЛАВОВ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ

О. А. Козадеров, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.12.2008 г.

Аннотация. Найден условия реализации фазового превращения золота на поверхности сплавов системы Cu-Au, подвергнутых селективному растворению в кислой сульфатной среде при потенциалах, превышающих критический потенциал развития электродной поверхности. Установлены кинетические закономерности формирования собственной фазы золота на поверхности сплава в зависимости от его состава, анодного потенциала и наличия поверхностно-активных органических веществ в растворе.

Ключевые слова: сплав, анодное растворение, фазовые превращения.

Abstract. Conditions of phase transformation of gold on the surface of Cu-Au alloys selectively dissolving in acidic sulphate medium at overcritical potentials were found. The kinetic peculiarities of forming the new phase of gold on an alloy surface in dependence on its composition, anodic potential and presence of surface-active organic additives in a solution.

Keywords: alloy, anodic dissolution, phase transformations.

ВВЕДЕНИЕ

Селективное растворение (СР) электроотрицательного компонента А из гомогенного А,В-сплава при определенных условиях приводит к нарушению морфологической стабильности электродной поверхности и ее развитию [1,2]. При этом устойчивый к растворению компонент В находится на поверхности сплава в особом, энергонасыщенном состоянии В*. Открытый характер системы «сплав/раствор электролита», взаимовлияние парциальных электродных процессов с участием А и В через вакансии, существенное отклонение вакансионной подсистемы неидеального твердого раствора от равновесия, а также замедленность ее релаксации из-за ограниченной мощности вакансионных стоков задают термодинамические и кинетические предпосылки [3—6] для фазовой перегруппировки (ФП) компонента В из структурно-разупорядоченного поверхностного слоя сплава в собственную фазу:



На поверхности формируются кластеры и микроостровки из чистого компонента В, которые постепенно срастаются с образованием системы питтингов, трещин, пор и других дефектов [7—9]. Наличие такой структуры при СР сплавов систем

Ag-Au [10,11], Cu-Au [12—15], Ag-Pd [16], Cu-Pd [17], Zn-Cu [7,9], Al-Cu [18], Mn-Cu [19], Mg-Cd [20], In-Sn [21] и ряда иных подтверждено различными методами изучения поверхности. Морфологические нарушения, обусловленные ФП, могут быть полезными при изготовлении «скелетных» катализаторов [22] и электродных наноматериалов [23—29]. С другой стороны, они могут привести к существенному снижению коррозионной и механической стойкости конструкционных сплавных материалов. Так, по мнению ряда авторов [30—34], развитие поверхности является стартовым этапом межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания.

Необходимым условием процесса ФП служит превышение некоторого критического потенциала $E_{кр}$, когда плотность парциального тока растворения i_A резко возрастает [2, 3, 35, 36]. Твердый раствор или интерметаллид системы типа А-В, растворяющийся при потенциале анодного растворения или коррозии $E < E_{кр}$, устойчив к развитию поверхности¹. Достаточным условием для осуществления процесса (1), согласно [6], служит растворение некоторого количества $m_A^{кр}$ компонента А, которое обеспечивает достижение критической дефектности поверхностного слоя. Если характе-

¹ Шероховатость поверхности в этом случае меняется в незначительной степени, изменения в рельефе локализованы на наноуровне и охватывают один-два монослоя [37—42].

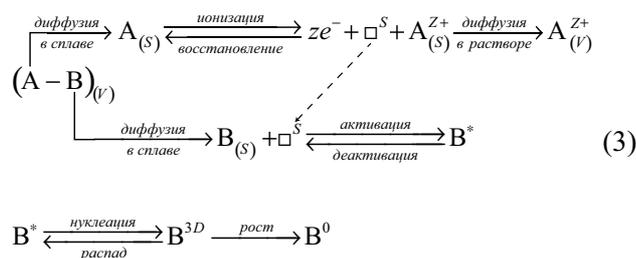
ризовать $m_A^{кр}$, используя закон Фарадея, зарядом $q_A^{кр}$, то для возникновения ФП при импульсной потенциостатической поляризации должно выполняться условие:

$$q_A \geq q_A^{кр} = \int_0^{t_{кр}} i_A(t) dt. \quad (2)$$

Здесь $t_{кр}$ — момент начала фазовых и морфологических изменений; при $t < t_{кр}$ ФП не протекают, а поверхность сплава остается стабильной.

Для описания СР А,В-сплава в закритической области потенциалов используют различные модели развития поверхности [7, 8, 10, 11, 17, 34, 43—49]. Все они имеют единую физическую основу: первопричиной возникновения ФП, приводящих к появлению морфологической неустойчивости, считается селективное растворение компонента А. Согласно [47, 49], характер кинетических затруднений СР при закритических потенциалах может быть выявлен анализом концентрационных зависимостей $E_{кр}$ от атомной доли X_B компонента В в сплаве и активности ионов $a_{A^{z_A^{+}}}$ компонента А в растворе. Показано, что наклон этих зависимостей должен быть весьма чувствительным к природе лимитирующей стадии СР. Так, в [49] на примере Ag,Au-сплавов установлено, что селективное растворение при $E > E_{кр}$ в значительной степени лимитируется твердофазной взаимодиффузией компонентов.

Кинетика собственно процесса ФП А,В-сплава устанавливается в работах [50, 51]. Принимается, что схема процесса СР, протекающего при $E \geq E_{кр}$ и $q_A \geq q_A^{кр}$ может быть отражена следующим образом:



Аналогичная схема СР сплава А-В ранее уже рассматривалась в [3], однако последняя стадия записывалась в обобщенном виде $B^* \rightarrow B^0$, без выделения этапов образования и роста зародыша критического размера. Индексы v и s в схеме характеризуют объем и поверхность соответственно, а символ \square обозначает моновакансию. Учитывается, согласно [3—6], что процессы с участием А и В сопряжены по вакансиям (пунктир), а образо-

вание B^0 включает стадии нуклеации/распада и роста. Кинетические затруднения ФП предполагаются связанными со стадией нуклеации, скорость которой может определяться латеральной диффузией ад-атомов B^* (диффузионный режим роста), встраиванием B^* в формирующийся 3D-кластер (кинетический режим роста), либо протекать в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

Теоретический анализ общей кинетической ситуации, проведенный в [50], в приближении аддитивности потоков СР компонента А и ФП компонента В, обосновывает возможность выявления парциальной скорости фазового превращения i_B^ϕ , используя формулу:

$$i_B^\phi(t_\phi) = i_A(t \geq t_{кр}) - i_A^{диф}(t \geq t_{кр}). \quad (4)$$

Здесь приведенное время $t_\phi = t - t_{кр}$ отсчитывается с задержкой $t_{кр}$ относительно момента начала СР, отвечающего $t = 0$. Параметр $t_{кр}$ представляет собой плотность тока СР А,В-сплава, которая как при $E < E_{кр}$ [1, 2, 7, 36, 52—58], так и при закритических потенциалах [1, 2, 7, 36, 49] изменяется во времени по закону

$$i_A^{диф}(t) = const \cdot t^{-k}. \quad (5)$$

Для выделения $i_B^\phi(t_\phi)$ опытную i_A - t -кривую, полученную в потенциостатических условиях при $E > E_{кр}$, перестраивают в билогарифмических координатах, после чего выявляют на ней начальный линейный участок при $t < t_{кр}$, отвечающий единственному процессу — растворению А из сплава в диффузионном режиме. Определив графически k и $const$, по (5) рассчитывают значения $i_A^{диф}$ для разных моментов времени $t \geq t_{кр}$. Затем, зная $i_A(t)$ и используя (4), несложно определить $i_B^\phi(t_\phi)$.

Дальнейшую обработку потенциостатических токовых транзиев процесса фазообразования можно вести по формулам кристаллизационной кинетики. К примеру, в [51] для установления кинетики фазовых превращений по данным анодной хроноамперометрии Ag,Au-сплавов в нитратной среде привлекается теоретическая база процессов 2D- и 3D-нуклеации, использующая систему диагностических критериев обработки токового транзिएнта [59—62]. Найдено, что при ФП золота реализуется смешанный диффузионно-кинетический режим роста зародыша в условиях мгновенной 3D-нуклеации. Скорость процесса ФП нарастает по мере превышения E над $E_{кр}$ и снижается при введении в водный раствор ПАОВ (валериановой, капроновой или бензойной кислот), а также после легирования Ag,Au-сплава микродобавками Ti, Ni или Si.

Если учесть, что лимитирующей стадией активного СР Cu,Au-сплавов, как и сплавов системы Ag-Au, является твердофазная взаимодиффузия компонентов, то можно распространить развитый подход к изучению кинетики ФП при закритических потенциалах и на сплавы системы медь-золото. Однако гораздо большее различие атомных радиусов Cu и Au должно привести к более значительным напряжениям в неравновесном поверхностном слое Cu,Au-сплава, тем самым определяя специфику ФП Au в данном случае.

Задачи работы:

1. Выявить условия реализации фазового превращения золота на поверхности Cu,Au-сплавов, подвергнутых СР в сульфатной среде в закритическом режиме анодной поляризации.
2. Установить кинетические закономерности формирования собственной фазы Au⁰ золота на поверхности сплава в зависимости от его состава, анодного потенциала и наличия ПАОВ в растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования выполнены при 298 К на поликристаллических сплавах системы Cu-Au, построенных на основе меди, атомная доля $X_{Cu} = 0.80 \div 0.96$. Статистически неупорядоченные металлические твердые растворы получены прямым сплавлением компонентов (чистотой не менее 99.99 %) в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления при 1423 К с последующим остыванием с печью. В ходе изготовления плоских электродов образцы разрезали, шлифовали и армировали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы.

Стандартная подготовка поверхности электродов к опыту включала зачистку на шлифовальной бумаге минимальной зернистости, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией оксида магния, многократное промывание бидистиллированной водой и обезжиривание поверхности электрода этиловым спиртом.

Растворы $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M CuSO}_4$ ($x = 0.01 \div 0.05$) готовили из ч.д.а. реактивов и фиксана кислоты на дважды дистиллированной воде. Исследования выполнены в перемешиваемых, деаэрированных х. ч. аргонном растворах, в электрохимической ячейке с неразделенными (для увеличения быстродействия нестационарных измерений) катодным и анодным пространствами. Медносульфатный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой ключом с капилляром Луггина. Вспомогательный электрод — платина. Значения всех потенциалов пересчитаны относительно стандартного

водородного электрода, а токи отнесены к истинной исходной поверхности сплава $S_{исх} = S_{геом} \cdot f_r$. Значения фактора шероховатости f_r , полученные по [63], составили 1.63, 1.66, 1.69 и 1.71 для сплавов с $X_{Cu} = 0.96, 0.90, 0.85$ и 0.80 соответственно.

Морфологию электродной поверхности исследовали методом АСМ на приборе Solver P47PRO. Кантелефер марки NSG 20 был изготовлен из кремния и покрыт золотом. Сканирование образца проводилось в полуконтактном режиме.

Для исследования роли ПАОВ в кинетике ФП выбраны бензойная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) и валериановая ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$) кислоты, устойчивые к электроокислению на Au в изучаемом диапазоне анодных потенциалов. Установлено, что введение кислот в раствор не влияет на бестоковый потенциал $E(0)$, однако увеличивает критический потенциал $E_{кр}$ развития поверхности сплава.

Кинетику фазового превращения изучали методом хроноамперометрии при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса РС-Compact. Снимали серию потенциостатических I, t -кривых при разных анодных потенциалах $E = E_{кр} + \Delta E_{кр}$, где $\Delta E_{кр}$ — превышение потенциала над критическим. В качестве $E_{кр}$ использовали значения (табл. 1), найденные хроноамперометрическим методом по [64, 65]. Длительность поляризации выбирали, исходя из условия, чтобы электрический заряд, пропущенный через систему, вдвое превышал критический, найденный в [66]. Поскольку растворения золота в условиях эксперимента не происходило, а фоновые токи пренебрежимо малы, то принимали, что измеряемый ток I совпадает с парциальным током СР сплава по меди I_{Cu} .

Таблица 1
Зависимость критического потенциала $E_{кр}$, мВ от состава сплава и наличия ПАОВ в $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M CuSO}_4$ (для Cu,Au-сплавов) и в $0.1 \text{ M NaNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M AgNO}_3$ (для сплава Ag10Au [51])

Сплав	ПАОВ		
	—	бензойная кислота	валериановая кислота
Cu4Au	328	345	344
Cu10Au	355	385	394
Cu15Au	584	604	594
Cu20Au	764	804	794
Ag10Au	825	830	840

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления характера кинетических ограничений растворения меди из Cu,Au-сплавов при $E > E_{кр}$ использовали выводы теоретического анализа [49]. Оказалось, что для сплава Cu20Au зависимость $E_{кр}$ от $\lg a_{Cu^{2+}}$ линейна с наклоном 31.7 ± 2.7 мВ. Согласно [49], это отвечает такой кинетической ситуации при СР сплава в условиях $E > E_{кр}$, когда лимитирующей стадией процесса является твердофазный диффузионный массоперенос, так как только в данном случае ожидаемое значение $dE_{кр}/d \lg a_{Cu^{2+}} = 29$ мВ. Данный вывод подтверждается и анализом концентрационных $E_{кр}$, X_{Au} -зависимостей, полученных при $c_{Cu^{2+}} = const$ перестроенных согласно [49] в координатах, критериальных для сугубо диффузионной (жидкофазной либо твердофазной) или электрохимической кинетики. Действительно, наиболее удовлетворительное спрямление кривых (судя по значению коэффициента регрессионной корреляции R^2) имеет место в случае контроля со стороны массопереноса в твердой фазе сплава. Полученные данные по кинетике СР в за- критической области потенциалов согласуются с закономерностями, найденными ранее как для Cu,Au- [1, 2, 7], так и для Ag,Au-сплавов [2, 36, 49], построенных на основе электрохимически отрицательного компонента.

Результаты анодной хроноамперометрии Cu,Au-сплавов в за- критической области потенциалов также позволяют считать, что растворение меди происходит в режиме твердофазного массопереноса: на всех кривых спада анодного тока, перестроенных в билогарифмических координатах, четко выявляются линейные участки с наклоном $d \ln i_{Cu} / d \ln t \sim -0.5$, отвечающие диффузионному контролю СР (рис. 1). Как и в случае Ag,Au-сплавов, лишь начиная с некоторого момента времени $t_{кр}$, снижение тока замедляется либо сменяется подъемом.

Искривление $\ln i_{Cu}, \ln t$ -кривых вызвано, согласно [50], возникновением и ростом зародышей собственной фазы золота. Транзиент плотности тока процесса фазового превращения $Au^* \rightarrow Au^0$ находили по формулам (4) и (5). При этом, следуя [50], полагали, что в начальный период СР сплава при $E \geq E_{кр}$ процессы фазообразования в поверхностном слое сплава еще не успевают развиваться настолько, чтобы привести к масштабным морфологическим изменениям электродной поверхности. Поэтому можно считать, что площадь поверхности $S(t)$ остается примерно постоянной, равной исходной $S_{исх}$. Действительно, согласно [66], изменение

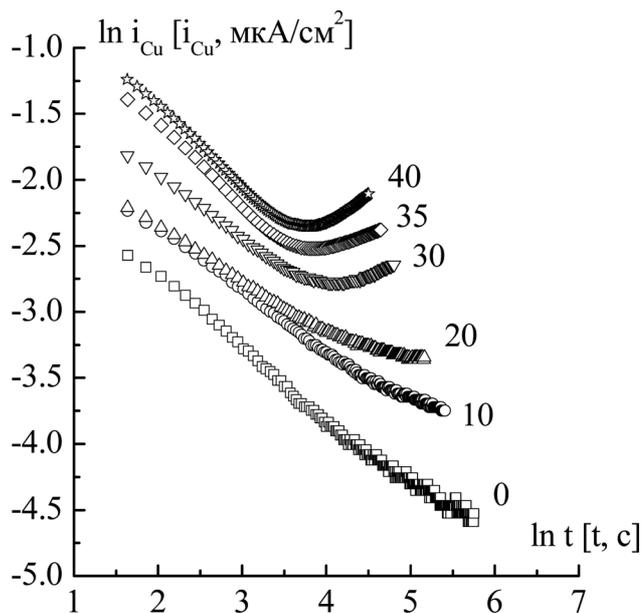


Рис. 1. Хроноамперограммы сплава Cu4Au в 0.05 M Na₂SO₄ + 5 · 10⁻⁴ M H₂SO₄ + 0.01 M CuSO₄, полученные при различном превышении критического потенциала $\Delta E_{кр}$, мВ

степени развития поверхности Cu,Au-сплавов в кислой сульфатной среде при пропускании через систему критического заряда составляет не более 10 %. Не противоречит используемое предположение и результатам атомно-силовой микроскопии поверхности сплава Cu20Au, подвергнутого СР в за- критической области потенциалов. Казалось бы, СР меди из сплава приводит к видимым изменениям морфологии его поверхностного слоя (рис. 2). Однако стандартные параметры шероховатости электрода до и после СР оказались примерно одинаковыми. Так, средняя высота («средняя шероховатость» по терминологии АСМ [67]) микронеровностей на поверхности сплава Cu20Au при его растворении в 0.05 M Na₂SO₄ + 5 · 10⁻⁴ M H₂SO₄ + 0.01 M CuSO₄ ($\Delta E_{кр} = 40$ мВ) увеличивается с 1.85 до 1.88 нм. Не исключено, что подобным образом проявляется компенсирующее действие двух разных факторов: увеличение площади поверхности за счет образования микрокристаллов золота и ее выравнивание (полировка) на свободных участках в ходе растворения меди.

Форма i_{Au}^{ϕ}, t_{ϕ} -зависимостей, полученных при разном $\Delta E_{кр}$ (рис. 3), на сплавах различного состава (рис. 4), а также в присутствии ПАОВ (рис. 5), характерна для нуклеационных процессов: по мере роста времени фазообразования значения токов i_{Au}^{ϕ} увеличиваются. На кривой иногда удается выявить четкий максимум, однако в большинстве случаев наблюдается относительная стабилизация тока,

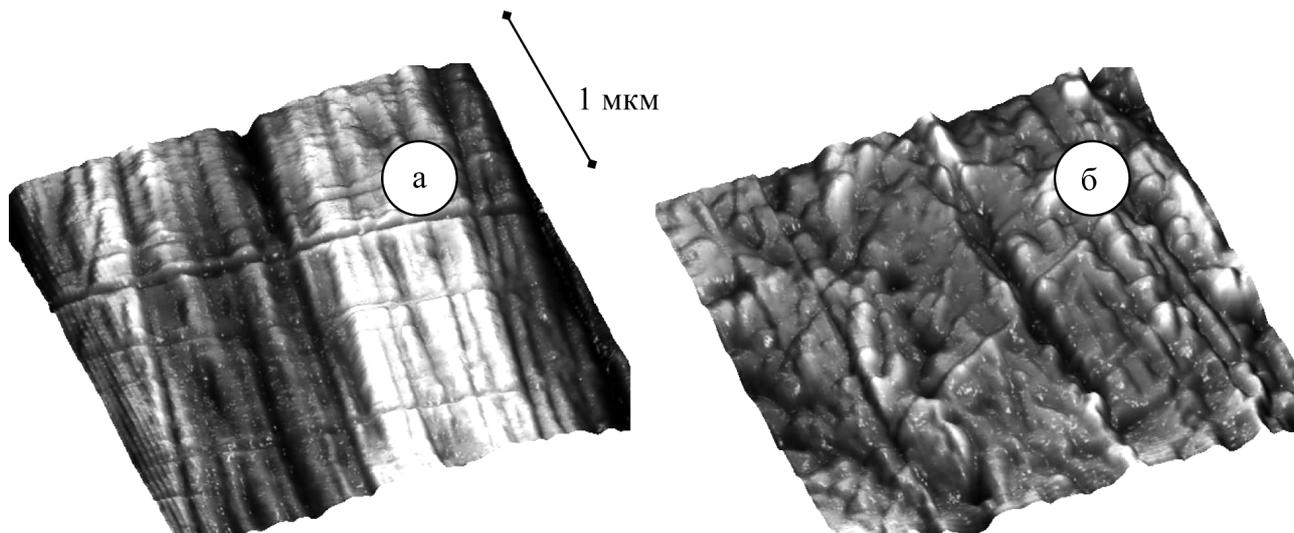


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности сплава Cu20Au а — до и б — после СВ при $\Delta E_{кр} = 40$ мВ

что, в частности, характерно для множественной нуклеации [59].

Анализ полученных временных зависимостей проведен в рамках ряда детерминированных моделей нуклеации [59—62]. Рассматриваются различные режимы роста (кинетический и диффузионный) двумерного (2D) и трехмерного (3D) зародыша новой фазы. Координаты линеаризации токовых транзитов приведены в табл. 2 для случаев мгновенной ($\nu = 0$) и непрерывной ($\nu = 1$) нуклеации;

K_1, K_2, K_3 и K_4 — эффективные константы скоростей соответствующих процессов. Предполагали, что побочные электродные процессы, а также адсорбция компонентов раствора отсутствуют, однако учитывали возможность перекрывания растущих зародышей золота.

Как и в случае Ag,Au-сплавов, линеаризация токовых транзитов ФП на поверхности сплавов системы Cu-Au осуществима только в координатах, критериальных для 3D-нуклеации. Обычно удает-

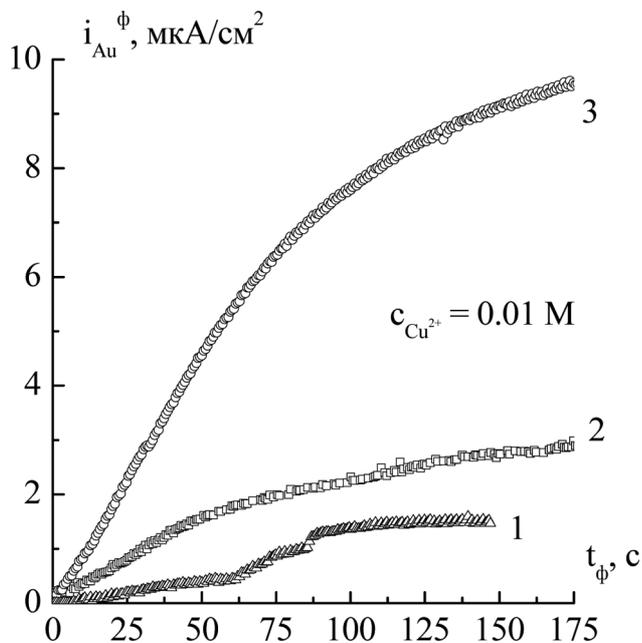


Рис. 3. Зависимость токов ФП золота от времени для сплава Cu10Au при $\Delta E_{кр} = 10$ (1); 20 (2) и 30 (3) мВ

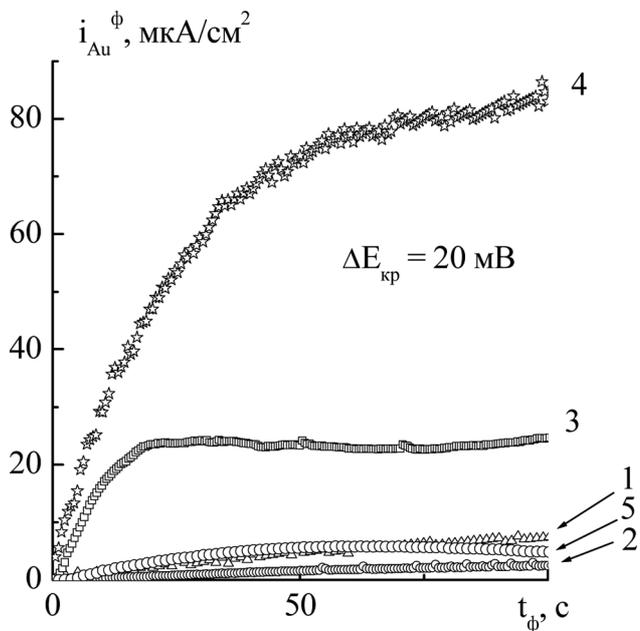


Рис. 4. Токовые транзиты процесса ФП для Cu,Au-сплавов с $X_{Au} = 4$ (1); 10 (2); 15 (3) и 20 ат. % (4) в растворе $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M CuSO}_4$; 5 — для сплава Ag20Au в $0.1 \text{ M NaNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M AgNO}_3$ [51].

Токовые транзисты процесса рекристаллизации фазы золота при СР Си,Аи-сплавов через стадии 2D- и 3D-нуклеации

Геометрия зародыша	Режим роста зародыша	Координаты линейризации токового транзистента	Источник
2D	Кинетический	$\ln\left(\frac{i_{Au}^{\phi}}{t_{\phi}^{1+v}}\right) = const_1 - K_1 t_{\phi}^{2+v}$	[59]
	Диффузионный	$\ln\left(\frac{i_{Au}^{\phi}}{t_{\phi}^v}\right) = const_2 - K_2 t_{\phi}^{1+v}$	[59, 60]
3D	Кинетический	$i_{Au}^{\phi} = K_3 t_{\phi}^{2+v}$	[61, 62]
	Диффузионный	$i_{Au}^{\phi} = K_4 t_{\phi}^{\frac{1}{1+v}}$	[59, 60]

ся выделить два линейных участка (при малых и больших временах фазообразования), отвечающих разным моделям роста зародыша золота. На начальном этапе процесса кинетическая ситуация является достаточно неопределенной, так как равновозможны мгновенная 3D-нуклеация — в кинетическом режиме и прогрессирующая 3D-нуклеация — в поверхностно-диффузионном. Однако по мере роста t_{ϕ} спрямление хроноамперограмм наблюдается только в координатах $i_{Au}^{\phi} \sim t_{\phi}^{1/2}$, критериальных для мгновенной 3D-нуклеации, протекающей в диффузионном режиме (рис. 6). В

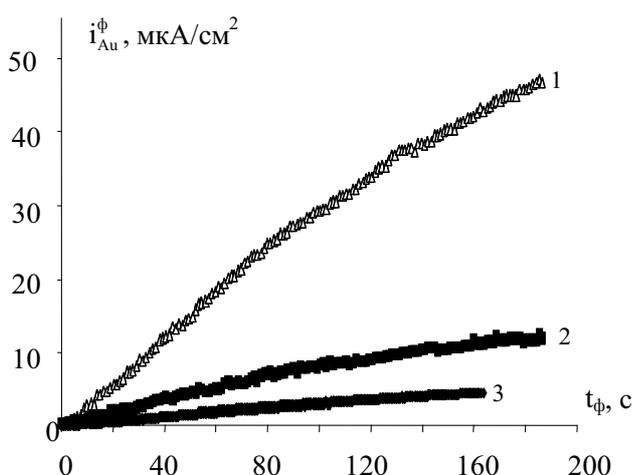


Рис. 5. Хроноамперограммы ФП золота на сплаве Cu4Au, полученные при $\Delta E_{кр} = 30$ мВ в растворе 0.05 М Na₂SO₄ + 5·10⁻⁴ М Н₂SO₄ + 0.01 М CuSO₄ (1) и с добавлением 0.001 М валиериановой (2) и бензойной (3) кислот

связи с этим количественную оценку роли X_{Au} , $\Delta E_{кр}$ и наличия ПАОВ в кинетике ФП золота вели, ориентируясь на данные, полученные при достаточно больших временах ФП. При этом анализировали не только значения токов i_{Au}^{ϕ} (рис. 3—5), но и величину эффективной константы скорости K_4 , полученной из наклона линейной $i_{Au}^{\phi}, t_{\phi}^{1/2}$ -зависимости. Отметим, что согласно [59, 60]

$$K_4 = const \cdot n_0 (D_s \Delta c)^{3/2}, \quad (6)$$

где n_0 — число активных центров нуклеации на единице поверхности, D_s — коэффициент поверхностной диффузии ад-атомов золота, Δc — градиент их концентрации по поверхности электрода.

Концентрация золота в сплаве сложным образом влияет на значения i_{Au}^{ϕ} и K_4 . Так, зависимость скорости ФП от X_{Au} является экстремальной, с минимумом при $X_{Au} = 10$ ат. % (рис. 4). В данном случае четко прослеживается аналогия с Ag, Au-сплавами, для которых также наблюдается минимум скорости ФП, но при 15 ат. % золота [51]. Сложный характер i_{Au}^{ϕ}, X_{Au} -зависимости, скорее всего, обусловлен различиями в характере влияния состава сплава на n_0, D_s и Δc . Изменения параметра K_4 с атомной долей золота в Cu, Au-сплаве менее определенные (табл. 3).

В сравнении с составом сплава, роль $\Delta E_{кр}$ уже является вполне определенной: при увеличении этого параметра значение тока ФП на всех сплавах резко возрастает (рис. 3); монотонно увеличивает-

² Заметим, что значение $E_{кр}$ достаточно монотонно увеличивается по мере роста концентрации золота в сплаве (табл. 1).

Таблица 3

Влияние состава сплава и превышения критического потенциала на параметр K_4 ($\text{mA}/(\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{1/2})$) при СР Cu,Au-сплавов в $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M CuSO}_4$ (а также сплава Ag20Au в $0.1 \text{ M NaNO}_3 + 0.001 \text{ M HNO}_3 + 0.001 \text{ M AgNO}_3$ [51])

$\Delta E_{\text{кр}}$, мВ	Сплав				
	Cu4Au	Cu10Au	Cu15Au	Cu20Au	Ag20Au
10	0.9	0.5	3.5	2.6	0.63
20	1.6	0.5	4	3.3	1.12
30	9.9	1.7	5.1	6.4	4
35	13.6	5.3	19.3	11.6	7.49
40	22	7.4	47.3	19.5	—

ся и параметр K_4 (табл. 3)³. Этот факт, а также то, что процесс фазообразования начинается тем раньше, чем выше величина $\Delta E_{\text{кр}}$, указывают на определяющую роль СР меди из Cu,Au-сплава в кинетике ФП золота в закритической области потенциалов. Действительно, именно растворение Cu (аналогично растворению серебра из Ag,Au-сплава) приводит к резкому увеличению концентрации вакансий в поверхностном слое Cu,Au-сплава и, как следствие, накоплению ад-атомов золота по достижении критического потенциала. С другой стороны, скорость ФП золота различна для обсуждаемых металлических систем. Действительно, токи фазообразования (рис. 4) и константа K_4 (табл. 3), полученные на сплавах с одинаковой концентрацией золота и при $\Delta E_{\text{кр}} = \text{const}$, 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, скорее всего 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. 1).

Добавление валериановой и бензойной кислот в раствор не меняет кинетику процесса ФП: кривые спада тока в обоих случаях линейризуются лишь в предположении, что реализуется процесс 3D-нуклеации (рис. 6). Однако, как и следовало ожидать, ток ФП заметно ниже в присутствии ПАОВ (рис. 5 и 6). По-видимому, адсорбция молекул органических кислот на активных центрах

поверхности приводит к уменьшению подвижности ад-атомов золота и затрудняет их перегруппировку в фазу Au⁰. Кроме того, снижается скорость СР меди из сплава, генерация сверхравновесных вакансий становится менее эффективной, а процесс ФП в целом затрудняется. В указанных условиях критический потенциал растет (табл. 1), что наблюдали и ранее при введении ПАОВ (1,2,3-бензотриазол и β-нафтол) в раствор при СР сплавов систем Cu-Au, Cu-Pd и Ag-Pd [66, 68].

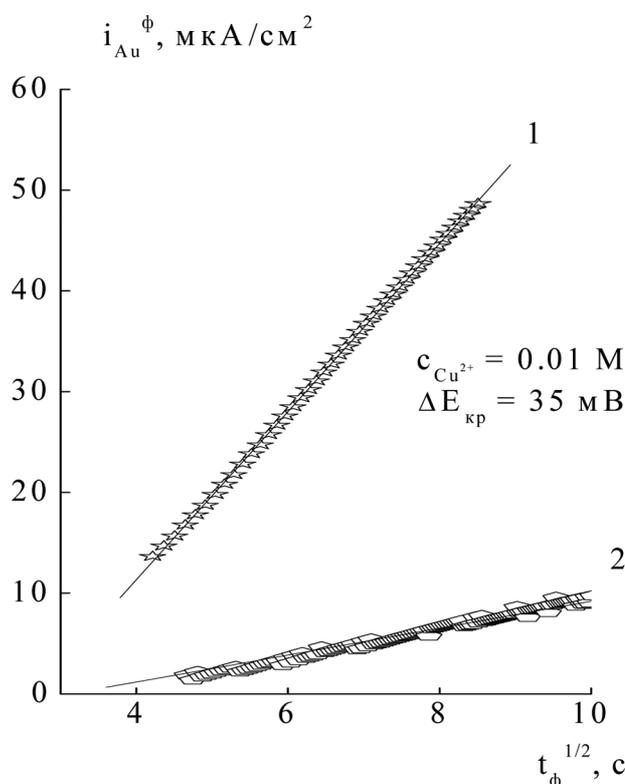


Рис. 6. Хроноамперограммы сплава Cu4Au, полученные в сульфатном растворе без ПАОВ (1), а также в присутствии 0.001 М бензойной кислоты (2), перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией

³ Согласно (6), это можно объяснить как ростом коэффициента поверхностной диффузии ад-атомов золота, так и более резким изменением их концентрации. Увеличение же числа активных центров нуклеации на поверхности сплава с $\Delta E_{\text{кр}}$ представляется маловероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селективное анодное растворение меди из Cu, Au-сплавов в кислом сульфатном растворе в области как докритических, так и закритических потенциалов контролируется твердофазной взаимодиффузией. Процесс СР при $E > E_{кр}$ осложнен ФП золота на поверхности сплавов в собственную фазу. По прошествии относительно большого времени после начала фазовой перегруппировки реализуется поверхностно-диффузионный режим роста зародыша золота в режиме мгновенной 3D-нуклеации. На начальном этапе этого процесса также скорее образуются трехмерные зародыши, однако механизм активации и природа процесса, определяющего скорость роста, однозначно не выявлены. По мере превышения критического значения потенциала процесс ФП золота на поверхности Cu, Au-сплавов ускоряется. Изменение объемного состава сплава влияет на скорость ФП экстремальным образом: при $X_{Au} = 10$ ат. % она минимальна. Введение бензойной или валериановой кислот в кислый сульфатный раствор не изменяет кинетики процессов СР меди и ФП золота в неравновесном поверхностном слое сплава системы Cu-Au, но приводит к существенному снижению скорости образования 3D-зародышей золота и облагораживанию критического потенциала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
2. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
3. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3.
4. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 883.
5. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 355.
6. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544.
7. Pickering H. W., Byrne P. J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 209.
8. Gerischer H., Rickert H. // Z. Metall Kunde. 1955. Bd. 46. № 9. S. 681.
9. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 11. P. 1492.
10. Forty A. I. // Gold Bull. 1981. V. 14. № 1. P. 25.
11. Forty A. I., Rowlands G. // Phyl. Mag. 1981. V. 43A. № 1. P. 171.
12. Swann P. R. // Corrosion (USA). 1969. V. 25. № 4. P. 147.
13. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 7. P. 690.
14. Pickering H. W., Kim Y. S. // Corrosion Sci. 1982. V. 22. № 7. P. 621.
15. Wu Y. C., Pickering H. W., Geh S. et al. // Surf. Sci. 1991. V. 246. № 1—3. P. 468.
16. Landolt D. // Surf. And Interf. Anal. 1990. V. 15. № 7. P. 395.
17. Kabius B., Kaiser H., Kaesche H. // Surface, Inhibitors and Passivation: Proc. Int. Symp. Honor. Dr. N. Hackerman on his 75th Birthday — Pennington (N.Y.). 1986. P. 562.
18. Pryor M. I., Fister I. C. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 6. P. 1230.
19. Keir D. S., Pryor M. I. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 10. P. 2138.
20. Gardiazabal I. I., Galvele I. R. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 255.
21. Kaiser H. // Werkst. Und Korros. 1989. Bd. 40. № 1. S. 1.
22. Гильденбранд Е. И., Фасман А. Б. Скелетные катализаторы в органической химии. Алма-Ата: Наука, 1982. 136 с.
23. Ding Y., Chen M. W., Erlebacher J. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 7. P. 6876.
24. Hassel A. W., Rodriguez B. B., Milenkovic S. et al. // Electrochimica Acta. 2005. V. 51. № 5. P. 795.
25. Bayoumi F. M., Ateya B. G. // Electrochemistry Communications. 2006. V. 8. № 1. P. 38.
26. Hieda M., Garcia R., Dixon M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 4. P. 628.
27. Kramer D., Viswanath R. N., Weissmuller J. // Nano Lett. 2004. V. 4. № 7. P. 793.
28. Jia F., Yu C., Ai Z. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 15. P. 3648.
29. Huang J.-F., Sun I.-W. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 10. P. 1829.
30. Graf L., Fahrner G. // Z. Metallik. 1953. Bd. 44. № 7. S. 302.
31. Pickering H. W. // Corrosion. 1969. V. 25. № 7. P. 289.
32. Fritz I. D., Parks B. W., Pickering H. W. // Scripta Met. 1988. V. 22. № 7. P. 1063.
33. Namboodhiri T. K. G., Tripathi R. S. // Corros. Sci. 1986. V. 26. № 10. P. 745.
34. Newman R. C., Corderman R. R., Sieradzki K. // Brit. Corr. J. 1989. V. 24. № 2. P. 143.
35. Анохина И. В., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 179.
36. Вязовикина Н. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 6. С. 656.
37. Wagner K., Brankovich S. R., Dimitrov N. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 10. P. 3545.
38. Erlebacher J., Sieradzki K. // Scripta Mater. 2003. V. 49. № 10. P. 991.
39. Oppenheim I. C. // Science. 1991. V. 254. № 5032. P. 687.
40. Moffat T. P., Fan F. R. F., Bard A. J. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 11. P. 3224.

41. *Chen S. J.* // Surf. Sci. 1993. V. 35. № 3. P. 289.
42. *Ateya B. G., Geh G. Carim A. H. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 2. P. B27.
43. *Pickering H. W.* // Corrosion Sci. 1983. V. 23. № 10. P. 1107.
44. *Tischer R. P.* // Z. Electrochem. 1958. Bd. 62. № 1. S. 50.
45. *Kaiser H., Kaesche H.* // Werkst. und Korros. 1980. Bd. 31. № 5. S. 347.
46. *Kaesche H.* // Werkst. und Korros. 1988. Bd. 39. № 4. S. 153.
47. *Sieradzki K.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 10. P. 2868.
48. *Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A. et al.* // Nature. 2001. V. 410. № 3. P. 450.
49. *Введенский А. В., Козадеров О. А., Королева О. В.* // Коррозия: материалы и защита. 2007. Вып. 3. С. 7.
50. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 34.
51. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 253.
52. *Пчельников А. П.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.
53. *Введенский А. В.* Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1994. [Ч. 1.] 354 с.
54. *Laurent J., Landolt D.* // Electrochem. Acta. 1991. V. 36. № 1. P. 49.
55. *Введенский А. В., Маршаков И. К., Стекольников Ю. А. и др.* // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 346.
56. *Oldham K. B., Raleigh D. O.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 252.
57. *Lantelme F., Belaidonni S.* // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. № 9. P. 1225.
58. *Lantelme F., Chemla M.* // Z. Naturforsch. 1983. N38A. P. 106.
59. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-М, 1997. 384 с.
60. *Armstrong R. D., Harrison J. D.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 3. P. 328.
61. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 960.
62. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 227.
63. *Щеблыкина Г. Е., Бобринская Е. В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 11.
64. *Dursun A., Pugh V. D., Corcoranc S. G.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152, № 2. P. B65.
65. *Dursun A., Pugh V. D., Corcoranc S. G.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. V. 6, № 8. P. B32.
66. *Введенский А. В., Бобринская Е. В., Маршаков И. К. и др.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 4. С. 561.
67. *Арутюнов П. А., Толстихина А. Л., Демидов В. Н.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 9. С. 27.
68. *Стороженко В. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1994. 150 с.

Козадеров Олег Александрович — кандидат химических наук, ассистент кафедры физической химии; тел.: (4732) 208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. — candidate of chemical sciences, assistant, physical chemistry department; tel.: (4732) 208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии, профессор; тел.: (4732) 208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. — doctor of chemical sciences, chief of the physical chemistry department, professor; tel.: (4732) 208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru