

КРИТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ. I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 23.12.11

Аннотация. Получены диагностические критерии для выявления кинетических ограничений селективного анодного растворения электроотрицательного компонента А из А,В-сплава по данным о критических потенциале и перенапряжении развития поверхности. Предложена процедура определения скорости гетерогенной нуклеации электроположительного компонента В при избирательном растворении бинарных гомогенных сплавов при закритических анодных потенциалах.

Ключевые слова: фазовые превращения, селективное растворение сплавов, гетерогенная нуклеация, развитие поверхности.

Abstract. The diagnostic criteria for the identification of kinetic limitations of selective anodic dissolution of an electronegative component A from A,B-alloy using the data on critical potential and overpotential of the surface development are obtained. The procedure of determining the rate of heterogeneous nucleation of an electropositive component in the selective dissolution of binary homogeneous alloy under supercritical anodic potentials is proposed.

Keywords: phase transformation, selective dissolution of alloys, heterogeneous nucleation, surface development.

ВВЕДЕНИЕ

Селективное растворение (СР) гомогенного металлического А,В-сплава, в ходе которого ионизируется и переходит в раствор только электроотрицательный компонент А, при определенных условиях приводит к формированию морфологически развитого поверхностного слоя [1—17]. С одной стороны, процесс приводит к снижению коррозионной и механической стойкости сплава, так как способствует проникновению электролита к нижележащим слоям сплава и дальнейшему длительному вытравливанию металла А. С другой стороны, значительные изменения в морфологии анодно-модифицируемого сплавного электрода используются при получении электрокатализаторов [18,19], разработке био- и электрохимических сенсоров [20, 21].

Началу развития поверхности А,В-сплава, селективно растворяющегося в активном состоянии с образованием растворимых продуктов, на анодной поляризационной кривой отвечает критический потенциал $E_{кр}$ [1—3, 22], при котором I, E -зависимость претерпевает резкий переход из низкотокового в высокотоковый участок. Аналогичный

переход наблюдается и на анодной хронокулонограмме бинарного сплава, когда по достижении критического значения $Q_A^{кр}$ электрический заряд, пропускаемый через границу раздела сплав/электролит, заметно увеличивается. Согласно перколяционной модели развития поверхности бинарного гомогенного сплава [23], параметры $E_{кр}$ и $Q_A^{кр}$ отвечают дисбалансу тангенциального потока селективного растворения $J^{СР}$, приводящего к росту кривизны поверхности, и латерального потока поверхностной диффузии $J^{ПД}$, сглаживающей локально искаженный рельеф поверхностного слоя. Такой подход к описанию возникновения критического потенциала позволяет установить роль состава сплава в значении $E_{кр}$ на базе решения уравнения эволюции поверхности с учетом конкуренции потоков $J^{СР}$ и $J^{ПД}$ [24, 25]. Однако в его рамках не принимается во внимание ряд надежно установленных особенностей СР. Так, считается ничтожным массоперенос компонентов в твердой фазе сплава, ибо раствор электролита в ходе СР проникает вглубь сплава непосредственно в ходе травления перколяционной сетки. Как следствие, при расчете $E_{кр}$ в качестве лимитирующей стадии растворения рассматривается только необратимая стадия перехода заряда (рис. 1, стадия II). В то же

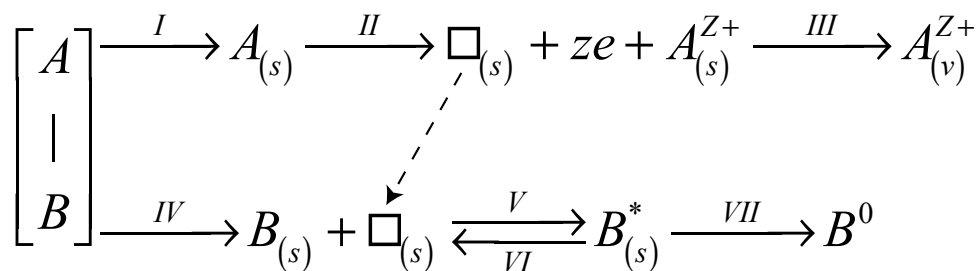


Рис. 1. Постадийная схема анодного селективного растворения А,В-сплава

время многочисленные кинетические данные свидетельствуют о замедленности стадий массопереноса атомов в сплаве (I и IV) или ионов в растворе электролита (III), а также о возможности реализации режима смешанной кинетики [3, 4, 22, 26—32].

В отличие от перколяционного подхода, в рамках объемно-диффузионной модели описания СР предполагается, что длительному избирательному растворению способствует инжекция неравновесных дефектов, преимущественно вакансий \square , атомная доля которых в поверхностном слое сплава значительно превышает равновесную и увеличивается с ростом анодного потенциала [1—4, 22], а при $E = E_{кр}$ и пропускании через систему электрического заряда $Q_A = Q_A^{кр}$ достигает критического значения. Действительно, считая систему $A_{(s)} - B_{(s)} - \square_{(s)}$ с ограниченной мощностью вакансионных стоков локально-неравновесной, можно показать [33—36], что парциальные электродные процессы с участием компонентов А,В-сплава не являются линейно-независимыми, они сопряжены по вакансиям (пунктир на рис. 1). С привлечением методов неравновесной термодинамики установлено, что при $E = E_{кр}$ и растворении из сплава определенного количества металла А, отвечающего критическому заряду $Q_A^{кр}$ и достижению критической концентрации неравновесных вакансий, термодинамическая активность электроположительного компонента может превысить единицу, тогда ад-атомы В переходят в эрнергонасыщенное состояние B^* (стадия V). Расчет показал, что такая активация возможна даже при эффективной работе вакансионных стоков, лишь частично деактивирующих (стадия VI) металл B^* . Таким образом, становится термодинамически возможным анодно-стимулированный распад твердого раствора А-В* с рекристаллизацией метастабильного компонента B^* в собственную фазу B^0 (стадия VII). При этом поверхностная концентрация атомов А на межфазной границе сплав/раствор, поддерживаемая при докритических потенциалах только за счет нестационарного объемного твердо-

фазного массопереноса, резко увеличивается в результате перегруппировки атомов В.

Принимая, что переход $B^* \rightarrow B^0$ начинается с флуктуационного возникновения критических зародышей новой фазы, критическому потенциалу можно сопоставить не только критическую концентрацию вакансий, но и критический размер $r_{кр}$ растущего зародыша: при $X_{\square} < X_{\square,кр}$ и $r < r_{кр}$ центры новой фазы рассасываются, в том числе в ходе выравнивающей поверхностной диффузии и стока вакансий. Зародыши, преодолевшие критический размер к моменту времени $t = \tau_{кр}$, необратимо развиваются в собственную фазу электроположительного компонента. Одновременно происходит коалесценция дефектов, с формированием в итоге полостей, пор, каналов и трещин. В рамках такого нуклеационного подхода для установления природы лимитирующей стадии процесса $B^* \rightarrow B^0$ представляется целесообразным привлечь теоретическую базу гетерогенного электрохимического фазообразования [37—40].

Цель работы: развить теоретическую базу для установления кинетических особенностей перехода электроотрицательного компонента А в раствор и фазовой перегруппировки благородного компонента В в ходе селективного растворения гомогенного металлического А,В-сплава при критических и закритических анодных потенциалах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Критический потенциал и критическое перенапряжение. Предположим, что при анодном окислении гомогенного А,В-сплава в раствор переходит только электроотрицательный компонент А, и процесс может быть описан схемой, представленной на рис. 1. В начальный период докритического СР изменения в поверхностном слое обеспечиваются за счет процессов I-IV. Твердофазные транспортные потоки (в моль·с⁻¹) компонентов складываются из потока диффузии и конвективного потока:

$$J_I = J_{A(s)}^{\text{дифф}} + J_{A(s)}^{\text{конв}} = -\frac{S(t)}{V_m} \left[D_{A(AB)} \cdot \text{grad} X_A \Big|_s - v_k \cdot X_A \right], \quad (1)$$

$$J_{IV} = J_{B(s)}^{\text{дифф}} + J_{B(s)}^{\text{конв}} = -\frac{S(t)}{V_m} \left[D_{B(AB)} \cdot \text{grad} X_B \Big|_s - v_k \cdot X_B \right]. \quad (2)$$

Здесь $D_{i(AB)}$ и $\text{grad} X_i \Big|_s$ — коэффициент гетеродиффузии и поверхностный градиент концентрации i -го компонента А,В-сплава соответственно; X_A и X_B — исходная объемная атомная доля компонентов А и В в сплаве; $S(t)$ — площадь поверхности раздела, повторяющей фронт диффузии; V_m — молярный объем сплава; v_k — скорость смещения межфазной границы сплав/раствор из-за разности в подвижностях атомов кристаллической решетки (эффект Киркендалла [41]):

$$v_k = (D_{A(AB)} - D_{B(AB)}) \text{grad} X_A \Big|_s. \quad (3)$$

Поскольку ионизации атомов В не происходит, то потоки диффузии и конвекции атомов В, будучи разнонаправленными и отличными от нуля, просто компенсируют друг друга, в итоге $J_{IV} = 0$. Суммарный поток твердофазного массопереноса А найдем, подставляя (3) в (1):

$$J_I = -\frac{S(t)}{V_m} \cdot \tilde{D} \cdot \text{grad} X_A \Big|_s. \quad (4)$$

Здесь параметр

$$\tilde{D} = D_{A(AB)} X_B + D_{B(AB)} X_A \quad (5)$$

является коэффициентом взаимодиффузии [41]. Поток (4) при СР бинарного гомогенного сплава в ходе его анодной докритической потенциостатической поляризации характеризуется выраженной нестационарностью и в условиях морфологической стабильности поверхностного слоя J_I удовлетворяет модифицированному уравнению Коттреля

$$J_I(t) = \frac{S(t) [\tilde{D}(0)]^{1/2} \gamma(X_A)}{V_m t^{1/2}}, \quad (6)$$

найденному в [42, 43] с учетом изменения площади $S(t)$ фронта диффузии во времени из-за эффекта исходной микрошероховатости сплавного электрода. Смещение межфазной границы в ходе СР и за счет эффекта Киркендалла учитывается в (6) через концентрационный множитель $\gamma(X_A)$. Найдено, что снижение коэффициента взаимодиффузии во времени от начального значения $\tilde{D}(0)$ из-за релаксации неравновесной вакансионной подсистемы в ходе работы стоков ограниченной мощности [5,

42—44], а также работа каналов ускоренной диффузии в твердом теле (межзеренные границы, сетка дислокаций и т. д.) [45] приводят к отклонению от параболического поведения с показателем $n = 1/2$, и спад потока во времени может быть описан обобщенным степенным законом

$$J_I(t) = \frac{S(t) \cdot \text{const}}{t^n}. \quad (6a)$$

Поток селективного растворения $J^{\text{СР}}$ описывается уравнением (4), если стадия твердофазного массопереноса (I) лимитирует анодный процесс в целом. При существенном отклонении от равновесия, например, вблизи критического потенциала, кинетический контроль может частично или полностью перейти к необратимой ионизации (II) либо жидкофазной диффузии (III), потоки которых выражаются уравнениями необратимого перехода заряда и первого закона Фика, соответственно:

$$J_{II} = J^0 \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right), \quad (7)$$

$$J_{III} = S(t) \cdot D_{A^{z+}} \cdot \text{grad} c_{A^{z+}} \Big|_s. \quad (8)$$

Здесь J^0 — поток атомов А, отвечающий току обмена стадии их разряда/ионизации; β — анодный коэффициент переноса; η — перенапряжение; $D_{A^{z+}}$ и $c_{A^{z+}}$ — коэффициент жидкофазной диффузии и молярная концентрация ионов A^{z+} в растворе соответственно. Если реализуется режим смешанной кинетики растворения А, когда стадии (i) и (j) протекают с сопоставимыми скоростями, то общий поток зависит от соотношения потоков последовательных стадий:

$$J_{(i+j)}^{\text{СР}} = \frac{J_{(i)} J_{(j)}}{J_{(i)} + J_{(j)}}. \quad (9)$$

В ходе селективного вытравливания металла А независимо от кинетического режима СР межфазная граница сплав/раствор $\xi(x, t)$ локально искривляется (рис. 2) из-за формирования неровностей различной кривизны [46]

$$\kappa(x, t) = -\frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2} \cdot \left[1 + \left(\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Для выемок, по составу близких к исходному составу А,В-сплава, кривизна $\kappa(x, t) < 0$, а для выступов, состоящих из практически чистого электрохимически стабильного металла В, $\kappa(x, t) > 0$.

Отметим, что исходный профиль поверхности А,В-сплава может быть макрошероховатым $f_{r,0} > 1$. Однако при докритических потенциалах $f_r \cong f_{r,0} = \text{const}$, и лишь при $E > E_{\text{кр}}$ этот морфологический параметр резко возрастает. Незначительные

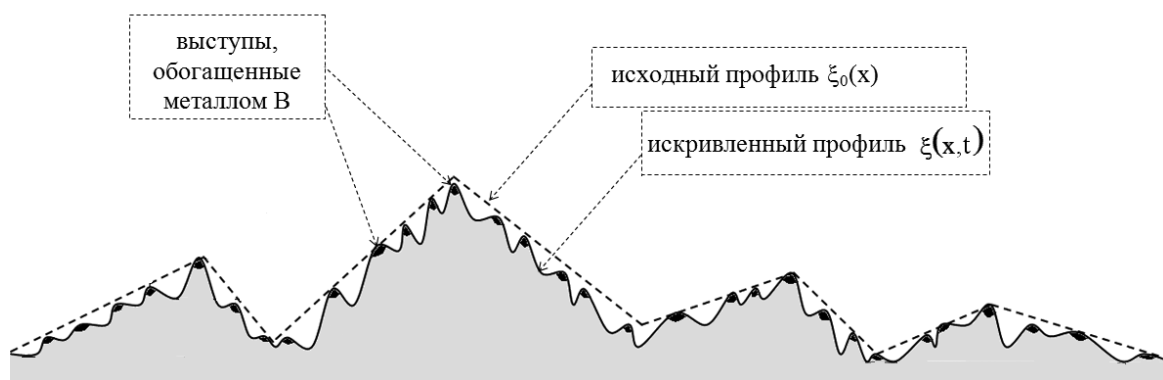


Рис. 2. Профиль поверхности А,В-сплава, селективно растворяющегося при докритических потенциалах

локальные изменения фактора шероховатости и кривизны поверхности при $E < E_{кр}$, как и смещение межфазной границы вдоль нормали к поверхности со скоростью

$$v_r^{CP}(t) = -\frac{V_m}{S(t)} \cdot J^{CP}(x,t) \Big|_s, \quad (11)$$

обусловлены потоком селективного растворения J^{CP} , который зависит от локального электродного потенциала сплава $E(x, X_A)$. Локальное перенапряжение

$$\eta(x, X_A) = E(x, X_A) - E(0) \quad (12)$$

показывает отклонение $E(x, X_A)$ от бестокового потенциала $E(0)$ и включает перенапряжение $\bar{\eta}(\bar{X}_A)$ наиболее медленной стадии перехода металла А в раствор из поверхностного слоя исходного профиля, но обедненного (за счет СР) компонентом А до среднего состава $\bar{X}_A < X_A$; составляющую, ответственную за эффект локальной кривизны $\kappa(x)$ в соответствии с законом Гиббса — Томсона; вклад вариаций химического состава $X_A(x)$ вдоль искривленного участка поверхности сплава:

$$\eta(x, X_A) = \bar{\eta}(\bar{X}_A) + \frac{\partial \eta(x, X_A)}{\partial X_A} \Big|_{X_A = \bar{X}_A} \times \\ \times [X_A(x) - \bar{X}_A] - \frac{\sigma V_m}{zF} \kappa(x) \quad (13)$$

Здесь σ — удельная поверхностная энергия сплава, полагаемая постоянной. Следуя [25], допустим, что отклонение локальной концентрации $X_A(x)$ от среднего значения \bar{X}_A в первом приближении линейно зависит от локальной кривизны

$$X_A(x) - \bar{X}_A = \frac{\partial X_A(x)}{\partial \kappa(x)} \Big|_{X_A = \bar{X}_A} \kappa(x),$$

тогда для локального перенапряжения будем иметь:

$$\eta(x, X_A) = \bar{\eta}(\bar{X}_A) + \delta \cdot \kappa(x). \quad (14)$$

Здесь параметр

$$\delta = \frac{\partial \eta(x, X_A)}{\partial \kappa(x)} \Big|_{X_A = \bar{X}_A} - \frac{\sigma V_m}{zF} \quad (15)$$

характеризует суммарное возмущение локального перенапряжения, вызванное искривлением критической поверхности и изменением ее химического состава.

Подставляя (14) в (7), можно показать, что в приближении малой кривизны локальный поток необратимой ионизации линейно зависит от $\kappa(x)$ по уравнению:

$$J_{II}(\bar{\eta}, x) = \bar{J}_{II}(\bar{\eta}) \cdot [1 + \theta_{II} \cdot \delta \cdot \kappa(x)], \quad (16)$$

в котором

$$\bar{J}_{II}(\bar{\eta}) = J^0 \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)\right), \quad (16a)$$

$$\theta_{II} = \frac{\beta z F}{RT}. \quad (16б)$$

В предположении одномерного стационарного массопереноса с учетом уравнения Нернста подстановкой (14) в (4) и (8) найдено, что соответствующие потоки J_I и J_{III} также описываются формулой (16) с параметрами

$$\bar{J}_I(\bar{\eta}) = \frac{\tilde{D} \cdot X_A S(t)}{\Delta_C V_m} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{zF}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)\right] \right\}, \quad (16в)$$

$$\theta_I(\bar{\eta}) = \frac{zF}{RT} \frac{e^{-\frac{zF}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)}}{\left\{ 1 - e^{-\frac{zF}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)} \right\}}, \quad (16г)$$

$$\bar{J}_{III}(\bar{\eta}) = \frac{D_{A^{z+}} c_{A^{z+}} S(t)}{\Delta_p} \exp\left[\frac{zF}{RT} \bar{\eta}(\bar{X}_A)\right], \quad (16д)$$

$$\theta_{III} = \frac{zF}{RT}. \quad (16e)$$

Здесь Δ_c и Δ_p — толщина диффузионной зоны в твердой и жидкой фазах соответственно.

По мере искривления поверхности нарастает градиент химического потенциала $d\mu(x, t)$ компонентов в поверхностном слое вдоль искривленного участка межфазной границы $d\xi(x, t)$, вызывающий появление потока поверхностной диффузии (в моль \cdot см $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) ад-атомов В в соответствии с уравнением [47, 48]:

$$J^{ПД}(x, t) = -\frac{D_s N_s}{RT \cdot N_{Av}} \cdot \frac{d\mu(x, t)}{d\xi(x, t)} \equiv -\frac{D_s N_s \sigma V_m}{RT \cdot N_{Av}} \cdot \frac{d\kappa(x, t)}{d\xi(x, t)}. \quad (17)$$

Здесь D_s — коэффициент поверхностной диффузии В, N_s — поверхностная концентрация ад-атомов В, N_{Av} — число Авогадро.

В отличие от J^{CP} , поток $J^{ПД}$ приводит не к уменьшению, а увеличению среднего числа атомов в единице площади поверхностного слоя в единицу времени, причем скорость соответствующего смещения межфазной границы вдоль нормали к поверхности определяется плотностью поверхностного потока [47]:

$$v_r^{ПД}(x, t) = V_m \cdot \frac{dJ^{ПД}(x, t)}{d\xi(x, t)}. \quad (18)$$

Суммарное смещение профиля поверхности зависит от соотношения потоков селективного растворения и поверхностной диффузии [47]:

$$v_r(x, t) \equiv \frac{d\xi(x, t)}{dt} = v_r^{CP}(x, t) + v_r^{ПД}(x, t) = -V_m \left[\left. \frac{J^{CP}(x, t)}{S(t)} \right|_s - \frac{dJ^{ПД}(x, t)}{d\xi(x, t)} \right]. \quad (19)$$

Отметим, что при отключении внешней поляризации поток $J^{CP}(x, t) \rightarrow 0$, однако какое-то время $J^{ПД}(x, t) \neq 0$, а потому поверхностная диффузия наряду с объемным массопереносом, поддерживаемым за счет различия \bar{X}_A и X_A , должны способствовать релаксации химического состава и морфологического состояния поверхностного слоя, что и наблюдается в ходе его постполяризационной реорганизации [35, 49, 50].

При докритической поляризации баланс нормального и латерального потоков способствует поддержанию морфологической устойчивости поверхностного слоя, и выражение (19) с учетом (16)

и (17) представляет собой дифференциальное уравнение для поиска условий возникновения геометрической неустойчивости произвольного профиля $\xi(x, t)$ при $E = E_{кр}$:

$$\frac{d\xi(x, t)}{dt} = -V_m \frac{\bar{J}(\bar{\eta})}{S(t)} - V_m \frac{\bar{J}(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta})}{S(t)} \times \delta\kappa(x) - V_m^2 \frac{D_s N_s \sigma}{RT \cdot N_{Av}} \frac{d^2\kappa(x, t)}{d\xi^2(x, t)}. \quad (20)$$

С учетом (10) и в приближении $\left| \frac{\partial \xi(x, t)}{\partial x} \right| \ll 1$,

когда площадь искривленной поверхности практически не отличается от исходной, из (20) можно получить уравнение, описывающее пространственно-временное поведение функции $\xi(x, t)$

$$\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} = -V_m \frac{\bar{J}(\bar{\eta})}{S_{исх}} - v \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2(x, t)} - \varphi \frac{\partial^4 \xi(x, t)}{\partial x^4(x, t)} \quad (21)$$

с коэффициентами

$$v = V_m \frac{\bar{J}(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta})}{S_{исх}} \cdot \delta, \quad (22)$$

$$\varphi = V_m^2 \frac{D_s N_s \sigma}{RT \cdot N_{Av}}. \quad (23)$$

Интегральное преобразование (21) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\frac{d\hat{\xi}(\omega, t)}{dt} = -V_m \frac{\bar{J}(\bar{\eta})}{S_{исх}} + (v\omega^2 - \varphi\omega^4) \cdot \hat{\xi}(\omega, t) \quad (24)$$

для поиска зависимости Фурье-изображения

$$\hat{\xi}(\omega, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(x, t) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot x) \cdot dx \quad (i \text{ — мнимая}$$

единица) от частоты колебаний поверхностного профиля ω :

$$\hat{\xi}(\omega, t) = \frac{V_m \bar{J}(\bar{\eta})}{S_{исх} (v\omega^2 - \varphi\omega^4)} \times \left\{ \exp[(v\omega^2 - \varphi\omega^4) \cdot t] + 1 \right\}. \quad (25)$$

Анализ (25) показывает, что кратковременный рост амплитуды $|\hat{\xi}(\omega, t)|$ быстро сменяется стабилизацией во времени, но только при условии $(v\omega^2 - \varphi\omega^4) < 0$, иначе $\hat{\xi}(\omega, t)$ экспоненциально возрастает, а наиболее резкое увеличение наблюдается при условии $\omega = (v/\varphi)^{1/2}$. Сопоставление частоты ω с длиной случайной синусоидальной волны позволяет получить аналогичное условие для среднего размера между неровностями

$$\langle \lambda \rangle = \frac{2\pi}{\langle \omega \rangle} = 2\pi \left(\frac{\phi}{v} \right)^{1/2} \equiv \equiv 2\pi \left[\frac{\tilde{D}_S N_S \sigma V_m S_{исх}}{RT \cdot N_A \cdot \bar{J}(\bar{\eta}) \cdot \theta(\bar{\eta}) \cdot \delta} \right]^{1/2} \cdot \quad (26)$$

Таким образом, критическому состоянию электродной поверхности отвечает определенное соотношение поверхностно-диффузионных характеристик и параметров СР, зависящих от потенциала, равное среднему расстоянию между соседними выступами или кластерами из ад-атомов компонента В. Очевидно, при постоянстве поверхностной концентрации и диффузионной подвижности ад-атомов достижению критического состояния способствует рост анодного перенапряжения, критическое значение которого можно рассчитать по формуле (14), подставляя $\bar{\eta}(\bar{X}_A)$, найденное по (26) с учетом (16) для разных кинетических режимов СР. Значение критической кривизны $\kappa(x) = \kappa_{кр}$ может быть сопоставлено с $\langle \lambda \rangle$ в рамках упрощенного геометрического представления критической поверхности, состоящей из полукруглых выемок, так как в этом случае кривизна поверхности просто обратна радиусу неровности $r = \langle \lambda \rangle / 4$, а потому $\kappa_{кр} = -4 / \langle \lambda \rangle$ [25]. В рамках перколяционного подхода принимается, что $\langle \lambda \rangle$ равно характерному размеру $\xi^{перк}$ перколяционной сетки электроотрицательного металла

$$\langle \lambda \rangle = 2\xi^{перк} = 2a \frac{2 - X_B}{X_B}, \quad (27)$$

зависящему от периода кристаллической решетки a [25]. С учетом зависимости потока обмена от активности ионов A^{z+} в растворе и от состава сплава¹

$$J^0 = (\bar{k})^\beta (a_{A^{z+}})^\beta (\bar{k})^{1-\beta} \times \times (\gamma_A)^{1-\beta} (1 - X_B)^{1-\beta} S(t), \quad (28)$$

где \bar{k} и \bar{k} — константы скорости разряда и ионизации соответственно, γ_A — коэффициент активности А в сплаве, можно получить итоговое уравнение для критического перенапряжения в следующей форме:

¹ Отметим, что вероятная зависимость ряда иных параметров (σ , γ_A , V_m , δ , a , \tilde{D}_S , \tilde{D}_S , N_S) от состава сплава для простоты не принималась во внимание. Анализ показал, что учет влияния X_A по крайней мере на γ_A , V_m и a не приводит к сколь либо заметному изменению количественных характеристик, однако выражения для $\eta_{кр}$ становятся чрезвычайно громоздкими.

$$\eta_{кр} = \eta' + \Phi(X_B) - \frac{2\delta}{a} \cdot \left(\frac{X_B}{2 - X_B} \right) + \rho_\eta \cdot \lg a_{A^{z+}} \cdot \quad (29)$$

Выражение для критического потенциала можно получить из (12) в предположении, что $E(0)$ равен равновесному потенциалу сплава:

$$E_{кр} = E_{A^{z+}|A,B-сплав}^0 + \eta' + \Phi(X_B) - - \frac{2\delta}{a} \left(\frac{X_B}{2 - X_B} \right) + \rho_E \lg a_{A^{z+}} \cdot \quad (30)$$

Здесь коэффициенты ρ_η и $\rho_E = \rho_\eta + \frac{2,3RT}{zF}$

представляют собой наклоны концентрационных логарифмических $\eta_{кр}$, $\lg a_{A^{z+}}$ и $E_{кр}$, $\lg a_{A^{z+}}$ зависимостей (табл. 1). Вид функций η' и $\Phi(X_B)$ отражен в табл. 2.

Форма концентрационных $\eta_{кр}, X_B$ - и $E_{кр}, X_B$ -зависимостей достаточно сложна и в значительной степени определяется природой кинетических затруднений процесса СР. Зависимость же критического потенциала и критического перенапряжения от логарифма активности ионов A^{z+} должна быть линейной. При этом наклон $\eta_{кр}, \lg a_{A^{z+}}$ и $E_{кр}, \lg a_{A^{z+}}$ зависимостей весьма чувствителен к соотношению скоростей стадий переноса заряда и диффузионной (табл. 1).

Таблица 1
Теоретический наклон логарифмических зависимостей критических перенапряжения $\eta_{кр}$ и потенциала $E_{кр}$ от $a_{A^{z+}}$

| Стадия, лимитирующая СР сплава | $\rho_\eta \equiv \frac{\partial \eta_{кр}}{\partial \lg a_{A^{z+}}}$ | $\rho_E \equiv \frac{\partial E_{кр}}{\partial \lg a_{A^{z+}}}$ |
|---|---|---|
| Твердофазный массоперенос (I) | 0 | $\frac{2,3RT}{zF}$ |
| Перенос заряда (II) | $-\frac{2,3RT}{zF}$ | 0 |
| Диффузия A^{z+} в растворе (III) | | |
| Перенос заряда + массоперенос A^{z+} (II + III) | | |
| Перенос заряда + твердофазный массоперенос (II + I) | $-\frac{2,3RT}{zF} \div 0$ | $0 \div \frac{2,3RT}{zF}$ |
| Диффузия A^{z+} + твердофазный массоперенос (III + I) | | |

Функции η' и $\Phi(X_B)$ в выражениях для критических перенапряжения и потенциала

| Стадия, лимитирующая СР сплава | Функция | |
|------------------------------------|-------------|---|
| Твердофазный массоперенос (I) | η' | $\frac{2,3RT}{zF} \lg \left(\frac{\pi^2 V_m^2 D_S N_S \sigma \cdot \Delta_C}{\delta \cdot a^2 \cdot zF \cdot D_A} \right)$ |
| | $\Phi(X_B)$ | $\frac{2,3RT}{zF} \lg \left[(1 - X_B) \left(\frac{2 - X_B}{X_B} \right)^2 \right]$ |
| Перенос заряда (II) | η' | $\frac{2,3RT}{\beta zF} \lg \left(\frac{\pi^2 V_m D_S N_S \sigma \cdot \gamma_A^{\beta-1} \cdot (\bar{k})^{\beta-1}}{\beta zF \cdot \delta \cdot a^2 \cdot (\bar{k})^\beta} \right)$ |
| | $\Phi(X_B)$ | $-\frac{2,3RT}{zF} \lg \left[\left(\frac{2 - X_B}{X_B} \right)^{\frac{2}{\beta}} (1 - X_B)^{\frac{1-\beta}{\beta}} \right]$ |
| Диффузия A^{z+} в растворе (III) | η' | $\frac{2,3RT}{zF} \lg \left(\frac{\pi^2 V_m D_S N_S \sigma \cdot \Delta_p \gamma_{A^{z+}}}{\delta \cdot a^2 \cdot zF \cdot D_{A^{z+}}} \right)$ |
| | $\Phi(X_B)$ | $-\frac{2,3RT}{zF} \lg \left(\frac{2 - X_B}{X_B} \right)^2$ |

Гетерогенная нуклеация при закритических потенциалах. Если $E > E_{кр}$, то наряду с селективным растворением металла А становится возможной необратимая фазовая перегруппировка с участием ад-атомов компонента В, а потому в полной системе материального баланса необходимо учитывать и потоки нуклеации/роста новой фазы В⁰:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dn_{A(s)}}{dt} &= J_I(t) - J_{II}(t), \\
 \frac{dn_{A^{z+}(s)}}{dt} &= J_{II}(t) - J_{III}(t), \\
 \frac{dn_{B(s)}}{dt} &= J_{IV}(t) - J_V(t) + J_{VI}(t), \\
 \frac{dn_{B^*(s)}}{dt} &= J_V(t) - J_{VI}(t) - J_{VII}(t).
 \end{aligned} \tag{31}$$

Здесь n — число молей всех материальных промежуточных частиц. При докритических потенциалах потоки $J_V = J_{VI} = J_{VII} = 0$, а потому стационарное состояние, при котором $\sum \frac{dn_i}{dt} = 0$,

поддерживается исключительно за счет баланса массопотоков по компоненту А:

$$J_I(t) = J_{III}(t), \tag{32}$$

поскольку в случае истинного СР $J_{IV} = 0$. Несложно убедиться, суммируя уравнения системы (31), что условие (32) не нарушается и при $E > E_{кр}$.

Введем парциальный фарадеевский ток растворения металла А из сплава

$$I_A(t) = zF J_{II}(t), \tag{33}$$

совпадающий с общим измеряемым током I в цепи поляризации, поскольку парциальный фарадеевский ток $I_B = 0$. Согласно (31) будем иметь:

$$\begin{aligned}
 I_A(t) &= zF \left[J_I(t) + \frac{dn_{A(s)}}{dt} \right] = \\
 &= zF \left[J_I(t) - \frac{dn_{B(s)}}{dt} \right] = \\
 &= zF [J_I(t) + J_V(t) - J_{VI}(t)] = \\
 &= zF \left[J_I(t) + \frac{dn_{B^*(s)}}{dt} + J_{VII}(t) \right].
 \end{aligned} \tag{34}$$

Используемое здесь равенство $\frac{dn_{A(s)}}{dt} = -\frac{dn_{B(s)}}{dt}$

можно получить из условия постоянства числа узлов кристаллической решетки N в трехкомпонентной системе

$$N_A + N_B + N_{\square} \approx N_A + N_B = N = const, \quad (35)$$

переходя в нем к числу молей и дифференцируя полученное выражение по времени. Привлекая дополнительно условие квазистационарности процесса СР по интермедиатам — ад-атомам $B_{(s)}^*$,

согласно которому $\frac{dn_{B_{(s)}^*}}{dt} = 0$, а также предполагая, что уравнение (6а) для потока $J_1(t)$ некоторое время справедливо и при закритической анодной поляризации, получим:

$$I_A(t) = \frac{S(t) \cdot const}{t^n} + zF \cdot J_{VII}(t). \quad (36)$$

Если отнести $I_A(t)$ к исходной, с учетом фактора шероховатости $f_{r,0}$, поверхности $S_{исх} = S_0 f_{r,0}$, где S_0 — геометрически определяемая площадь поверхности электрода, то парциальная плотность тока растворения А из сплава А–В такова:

$$i_A(t) = i_A^{масс}(t) + i_B^{нукл}(t). \quad (37)$$

Здесь плотность тока СР металла А

$$i_A^{масс}(t) = \frac{const}{t^n} \cdot \frac{S(t)}{S_0 f_{r,0}} \quad (38)$$

определяется взаимодиффузией компонентов в его поверхностном слое, а

$$i_B^{нукл}(t) = zF \cdot \frac{J_{VII}(t)}{S_0 f_{r,0}} \quad (39)$$

представляет собой формально определяемую плотность тока фазовой перегруппировки компонента В. Заметим, что последняя отнюдь не является парциальным фарадеевским током электродной реакции с участием В, а определяет дополнительный вклад в ток ионизации А, обусловленный протеканием процесса ФП.

Предполагая, что в начальный нуклеационный период закритического СР сплава процессы фазообразования в поверхностном слое сплава еще не успевают развиться настолько, чтобы привести к масштабным морфологическим изменениям электродной поверхности, можно считать площадь поверхности $S(t)$ примерно постоянной, равной исходной, т.е. $S(t) \approx S_0 f_{r,0}$. Тогда транзит тока анодного фазообразования $i_B^{нукл}$ на начальном этапе закритического СР может быть рассчитан по уравнению

$$i_B^{нукл}(t_{нукл}) = i_A(t_{нукл}) - \frac{const}{t_{нукл}^n}, \quad (40)$$

в котором время протекания нуклеационного процесса $t_{нукл} = t - \tau_{кр}$. Следует отметить, что (40) справедливо и в случае жидкофазных диффузионных ограничений, когда $const = zF \cdot D_{A^{z+}} c_{A^{z+}}$, а $n \cong 1/2$ [51], а с учетом (9) — и при реализации смешанного твердофазно-жидкофазного диффузионно-кинетического режима.

Для расчета $i_B^{нукл}$ на экспериментальной i_A-t кривой, перестроенной в двойных логарифмических координатах, выявляют линейный докритический участок, отвечающий единственному процессу растворения А из сплава по степенному закону; графически определяют наклон этого участка (n) и значение $const$; рассчитывают

$i_A^{масс}(t) = \frac{const}{t^n}$ для $t > \tau_{кр}$, где $\tau_{кр}$ отвечает моменту

начала нелинейного отклонения билогарифмической экспериментальной кривой; рассчитывают транзитные токи фазообразования по (40) и строят итоговую зависимость $i_B^{нукл}(t_{нукл})$ от времени рекристаллизации. Кинетический анализ процесса (определение лимитирующей стадии и эффективной константы скорости k_i) следует вести по формулам кристаллизационной кинетики [37—40].

ВЫВОДЫ

Решена диффузионно-кинетическая задача морфологической эволюции поверхностного слоя при селективном растворении бинарного гомогенного металлического сплава. Найдены критериальные параметры для установления кинетических закономерностей процесса в окрестности критического потенциала развития электродной поверхности, отвечающего дисбалансу потоков ионизации и поверхностной диффузии атомов компонентов сплава.

Формально-кинетическим методом в предположении аддитивности потоков селективного растворения металла А и фазовой перегруппировки металла В разработана процедура определения скорости гетерогенной нуклеации благородного компонента при закритическом анодном избирательном растворении А,В-сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals / D. Landolt. — Lausanne: EPFL Press, 2007. 632 p.
2. Kaesche H. Corrosion of metals: Physicochemical principles and current problems / H. Kaesche. — Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 2003. 594 p.

3. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / Маршаков И. К. [и др.] — Воронеж: изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
4. *Pickering H. W.* On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region: the nature of the critical potential / H. W. Pickering, P. J. Byrne // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118, № 2. P. 209—216.
5. *Pickering H. W.* Partial currents during anodic dissolution of Cu-Zn alloys at constant potential / H. W. Pickering, P. J. Byrne // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 11. P. 1492—1496.
6. *Forty A.I.* Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys / A.I. Forty // *Gold. Bull.* 1981. V. 14, № 1. P. 25—35.
7. *Forty A. I.* A Possible model for corrosion pitting and tunnelling in noble metal alloys / A. I. Forty, G. Rowlands // *Phyl. Mag.* 1981. V. 43A. № 1. P. 171—188.
8. *Swann P. R.* Mechanism of corrosion tunneling with special reference to Cu₃Au / P. R. Swann // *Corrosion (USA)*. 1969. V. 25. № 4. P. 147—150.
9. *Pickering H. W.* The surface roughening of a Cu-Au Alloy during electrolytic dissolution / H. W. Pickering // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. № 7. P. 690—694.
10. *Pickering H. W.* Dealloying at elevated temperatures and at 298 K: similarities and differences / H. W. Pickering, Y.S. Kim // *Corrosion Sci.* 1982. V. 22. № 7. P. 621—635.
11. Real Time Scanning Tunneling Microscopy of Anodic Dissolution of Copper / Y. C. Wu [et al.] // *Surf. Sci.* 1991. V. 246. № 1—3. P. 468—476.
12. *Landolt D.* Contribution of surface analysis to corrosion science: selective dissolution and oxidation phenomena in alloy corrosion / D. Landolt // *Surf. And Interf. Anal.* 1990. V. 15. № 7. P. 395—404.
13. *Kabius B.* Surface, Inhibitors and Passivation / B. Kabius, H. Kaiser, H. Kaesche // *Proc. Int. Symp. Honor. Dr. N. Hackerman on his 75th Birthday.* Pennington (N.Y.). 1986. P. 562—573.
14. *Pryor M. I.* The mechanism of dealloying of copper solid solutions and intermetallic phases / M. I. Pryor, I. C. Fister // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. № 6. P. 1230—1235.
15. *Keir D. S.* The dealloying of copper-manganese alloy / D. S. Keir, M. I. Pryor // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. № 10. P. 2138—2144.
16. *Gardiazabal I. I.* Selective dissolution of Cd-Mg alloys: I. Static samples / I. I. Gardiazabal, I. R. Galvele // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. № 2. P. 255—258.
17. *Kaiser H.* Untersuchungen zum umwandlungsverhalten von InSn-legierungen bei selektiver korrosion / H. Kaiser // *Werkst. Und Korros.* 1989. Bd. 40. № 1. S. 1—6.
18. *Ding Y.* Metallic mesoporous nanocomposites for electrocatalysis / Y. Ding, M.W. Chen, J. Erlebacher // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 22. P. 6876—6877.
19. Fabrication of nanoporous gold film electrodes with ultrahigh surface area and electrochemical activity / F. Jia [et al.] // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 15. P. 3648—3653.
20. A nonenzymatic glucose sensor using nanoporous platinum electrodes prepared by electrochemical alloying/dealloying in a water-insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid / C.-H. Chou [et al.] // *Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 7. P. 771—775.
21. Adsorption of laccase on the surface of nanoporous gold and the direct electron transfer between them / H. Qiu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 14781—14785.
22. *Pickering H. W.* Characteristic features of alloys polarisation curves / H.W. Pickering // *Corrosion Sci.* 1983. V. 23. № 10. P. 1107—1120.
23. Computer simulation of corrosion: selective dissolution of binary alloys / K. Sieradzki [et al.] // *Philos. Mag.* 1989. V. 59. P. 713—746.
24. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher [et al.] // *Nature.* 2001. V. 410. P. 450—453.
25. The dealloying critical potential / K. Sieradzki [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. B370-B377.
26. *Пчельников А. П.* Закономерности селективного растворения сплавов / А. П. Пчельников // *Защита металлов.* 1991. Т. 27. № 4. С. 592—602.
27. *Laurent J.* Anodic dissolution of binary single phase alloys of subcritical potential / J. Laurent, D. Landolt // *Electrochim. Acta.* 1991. V. 36. № 1. P. 49—58.
28. Особенности селективного растворения Ag, Au-сплавов с высоким содержанием серебра / А. В. Введенский [и др.] // *Защита металлов.* 1985. Т. 21, № 3. С. 346—352.
29. *Oldham K. B.* A modification of the Cottrell equation to account for electrode growth; application to diffusion data in the Ag-Au system / K. B. Oldham, D. O. Raleigh // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. № 2. P. 252—255.
30. *Lantelme F.* Electrochemical study of the diffusion at solid state. gold-copper system / F. Lantelme, S. Belaidonni // *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. № 9. P. 1225—1236.
31. *Lantelme F.* Chronoamperometric determination of solid state diffusion coefficients in copper-gold alloys using a molten salt electrolyte / F. Lantelme, M. Chemla // *Z. Naturforsch.* 1983. N38A. P. 106—115.
32. Критические параметры развития поверхности сплавов при селективном растворении / Введенский А. В. [и др.] // *Защита металлов.* 1993. Т. 29. № 4. С. 561—566.
33. *Зарцын И. Д.* О превращении благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Защита металлов.* 1991. Т. 27. № 1. С. 312—320.
34. *Зарцын И. Д.* Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Защита металлов.* 1991. Т. 27. № 6. С. 883—890.
35. *Зарцын И. Д.* Термодинамика процессов формирования, реорганизация и разрушения поверхностного слоя сплава при его селективном растворении / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Защита металлов.* 1992. Т. 28. № 3. С. 355—364.

36. Зарцын И. Д. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов / И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, И. К. Маршаков // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 4. С. 544—555.
37. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. — М.: Янус-М, 1997. 384 с.
38. Armstrong R. D. Two-dimensional nucleation in electrocrystallization / R. D. Armstrong, J. D. Harrison // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 3. P. 328—331.
39. Исаев В. А. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях / В. А. Исаев, А. Н. Барабошкин // *Электрохимия*. 1985. Т. 21. № 7. С. 960—963.
40. Исаев В. А. Формирование трехмерного электродного осадка / В. А. Исаев, А. Н. Барабошкин // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 2. С. 227—229.
41. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн — М.: Металлургия, 1978. 247 с.
42. Введенский А. В. Анодное растворение гомогенных сплавов при ограниченной мощности вакансионных стоков / А. В. Введенский, И. К. Маршаков, В. Н. Стороженко // *Электрохимия*. 1994. Т. 30, №4. С. 459—472.
43. 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.
44. Heusler K. E. Fundamental aspects of the corrosion of alloys / K. E. Heusler // *Corrosion Science*. 1997. V. 39, № 7. P. 1177—1194.
45. Введенский А. В. Термодинамика и кинетика селективного растворения бинарных твердых растворов / А. В. Введенский // Дис. ... д-ра хим. наук. Воронеж, 1994. [Ч. 1.] 354 с.
46. Рашевский П. К. Курс дифференциальной геометрии / П. К. Рашевский. — М.: Едиториал УРСС, 2003. 428 с.
47. Mullins W. W. Theory of thermal grooving / W. W. Mullins // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. № 3. P. 333—339.
48. Mullins W. W. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity / W. W. Mullins // *J. Appl. Phys.* 1959. V 30. № 1. P. 77—83.
49. Vvedenskii A. V. Reorganization of the surface of an alloy after selective anodic dissolution / A. V. Vvedenskii, I. K. Marshakov // *Electrochim. Acta*. 1991. V. 36. № 5—6. P. 905—910.
50. Введенский А. В. Реорганизация поверхностного слоя сплава после селективного анодного растворения / А. В. Введенский // *Электрохимия*. 1991. Т. 27, № 2. С. 256—262.
51. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / Галюс З. — М.: Мир, 1974. 552 с.

Козадеров Олег Александрович — доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, кандидат химических наук; тел. (473) 2208538; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. — candidate of chemical sciences, docent, physical chemistry department, Voronezh State University; tel. (473) 2208538; e-mail: ok@chem.vsu.ru