

## КРИТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ. II. ЭКСПЕРИМЕНТ

О. А. Козадеров

*Воронежский государственный университет  
394006, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: ok@chem.vsu.ru*  
Поступила в редакцию 12.01.12 г.

**Аннотация.** В настоящей работе с использованием результатов теоретического исследования экспериментально установлены кинетические особенности гетерогенной нуклеации золота и палладия при избирательном растворении бинарных однородных сплавов с серебром и медью в кислых некомплексообразующих средах при анодных потенциалах, превышающих критический потенциал морфологического развития электродной поверхности.

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

**Abstract.** In this paper, using the results of the theoretical investigation the kinetic features of heterogeneous nucleation of gold and palladium at selective dissolution of binary homogeneous alloys with silver and copper in acidic non-complexing media at anodic overcritical potential are experimentally established.

**Key words:** phase transformation, selective dissolution of alloys, heterogeneous nucleation, surface development

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования выбраны поликристаллические однородные сплавы систем Ag-Au (атомная доля золота  $X_{Au} \leq 0,35$ ), Cu-Au ( $X_{Au} \leq 0,30$ ) и Ag-Pd ( $X_{Pd} \leq 0,30$ ) со статистически неупорядоченной микроструктурой. Растворение таких сплавов в кислых некомплексообразующих средах протекает в активном состоянии. Золото и палладий в этих условиях остаются термодинамически устойчивыми, а фарадеевские токи побочных процессов в хорошо деаэрированных растворах ничтожно малы.

Сплавы получены прямым сплавлением компонентов. При изготовлении массивных плоских электродов сплавы разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге, полировку до зеркаль-

ного блеска на замше с водной суспензией MgO, обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом и промывку дважды дистиллированной водой.

Деаэрированные аргоном растворы состава  $0,1 \text{ M NaNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + x \text{ M AgNO}_3$  ( $x=10^{-4} \div 10^{-2}$ ) и  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + y \text{ M CuSO}_4$  ( $y = 0,01 \div 0,05$ ), приготовленные из ч.д.а. или х.ч. солей, а также фиксанальных растворов кислот, не перемешивались. Для исследования роли поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) в кинетике рекристаллизации золота выбраны бензойная, валериановая и капроновая кислоты, устойчивые к электроокислению на Au в изучаемом диапазоне анодных потенциалов.

Кинетику анодного селективного растворения изучали в трехэлектродной электрохимической ячейке импульсным потенциостатическим методом при помощи компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-Pro-L. Электрод сравне-

ния – хлоридсеребряный или медносульфатный; вспомогательный электрод – Pt. Токи отнесены к истинной исходной поверхности электрода, значение которой найдено по методике [1].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение благородного металла (золота или палладия) в сплав с серебром и медью замедляет анодный процесс. Действительно, токи анодного окисления при  $E = \text{const}$  на сплавных электродах значительно снижены по сравнению с чистыми Ag или Cu (рис. 1).

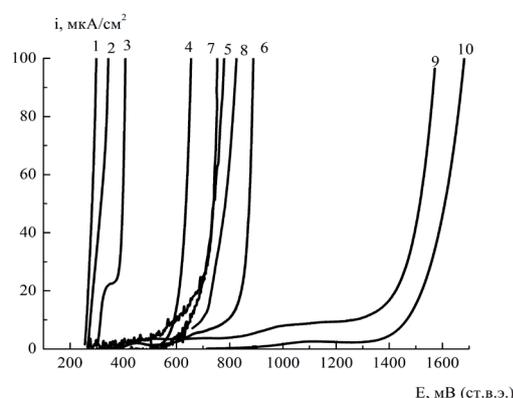


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы, полученные на меди (1) и сплавах Cu4Au (2), Cu10Au (3) в кислом сульфатном растворе, а также на серебре (4), сплавах Ag5Au (5), Ag10Au (6), Ag4Pd (7), Ag8Pd (8), Ag30Pd (9) и палладии (10) в кислом нитратном растворе при  $v=0,5$  мВ/с

На анодных поляризационных кривых Au- и Pd-содержащих сплавов, построенных на основе электроотрицательного компонента, формируется характерный низковольтный участок, протяженность которого увеличивается с ростом атомной доли Au или Pd в сплаве. При достижении определенного электродного потенциала  $E_{кр}$  наблюдается резкий рост тока, свидетельствующий об увеличении скорости анодного процесса. Транзиенты тока, полученные при  $E \leq E_{кр}$ , спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 2а-4а), что говорит о диффузионном характере кинетических ограничений перехода серебра или меди в раствор электролита [2].

Массоперенос остается скоростью определяющей стадией анодного растворения и при

закритических потенциалах. Действительно, зависимость потенциала всех исследуемых сплавных систем от активности ионов электроотрицательного компонента спрямляется в полулогарифмических координатах (рис. 5). Наклон линейных  $\eta_{кр}, \lg a_{A^{z+}}$  - и  $E_{кр}, \lg a_{A^{z+}}$  зависимостей практически не зависит от состава сплава и несистематично меняется при варьировании природы компонентов, принимая значения (в среднем)  $14 \pm 2$  мВ - для Ag,Au-сплавов,  $24 \pm 7$  мВ - для Cu,Au-сплавов и  $21 \pm 4$  мВ - для Ag,Pd-сплавов.

Сопоставление этих наклонов с теоретическими данными, приведенными в [2], свидетельствует о том, что ни стадия разряда/ионизации, ни диффузия ионов, для которых при 298 К  $dE_{кр}/d \lg a_{A^{z+}} = 0$  и  $d\eta_{кр}/d \lg a_{A^{z+}} = -0,059/z$  В, в чистом виде не определяют кинетику селективного растворения изучаемых сплавов в закритической области потенциалов. То же касается и смешанной электрохимически-жидкофазнодиффузионной кинетики. Не контролирует процесс СР сплава при  $E \cong E_{кр}$  и твердофазная взаимодиффузия, так как в этом случае  $d\eta_{кр}/d \lg a_{A^{z+}} = 0$ , а  $dE_{кр}/d \lg a_{A^{z+}} = 0,059/z$ . Скорее всего, речь должна идти о смешанном контроле растворения стадиями переноса заряда и диффузии в сплаве, либо о затруднениях сопряженного жидкофазно-твердофазного транспорта. Однако с уверенностью можно утверждать: при  $E \cong E_{кр}$  кинетика селективного растворения Ag,Au-, Cu,Au- и Ag,Pd-сплавов в значительной мере осложнена атомарным переносом в твердой фазе.

Импульсные кривые спада тока, регистрируемые при  $E \geq E_{кр}$ , линейризуются лишь в начальный период потенциостатической поляризации (рис. 2а-4а), тогда как при превышении некоторого момента времени  $\tau_{кр}$  билигарифмические хроноамперограммы искривляются.

Согласно [2] рост анодного тока при  $t > \tau_{кр}$  вызван увеличением потока активного растворения  $i_A$  из сплава за счет протекания нестационарной рекристаллизации золота или палладия со скоростью  $i_B^{нукл}$ :

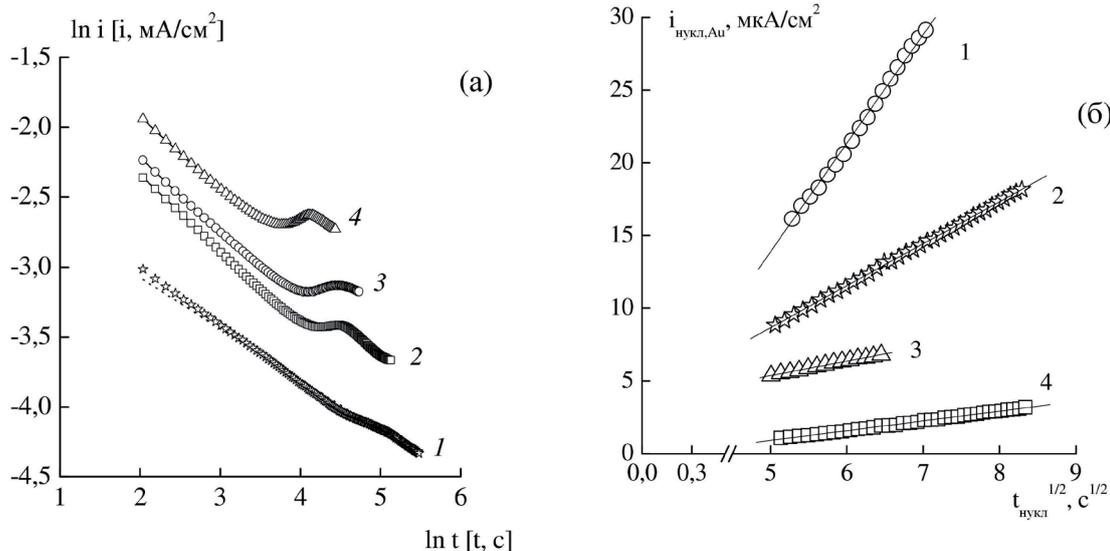


Рис. 2. (а) - Хроноамперограммы анодного растворения сплава Ag5Au в 0.1 М NaNO<sub>3</sub> + 0.001 М HNO<sub>3</sub> + 0.001 М AgNO<sub>3</sub>, полученные при критическом потенциале (1) и ΔE<sub>кр</sub> = 10 (2), 20 (3), 30 (4) мВ

(б) – Токовые транзиенты нуклеации золота при СР сплавов Ag10Au (1,3), Ag15Au (2) и Ag15Au0.5Ni (4) при ΔE<sub>кр</sub> = 40 мВ в нитратном растворе без ПАОВ (1,2,4) и в присутствии 0.001 М валериановой кислоты (3), перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией.

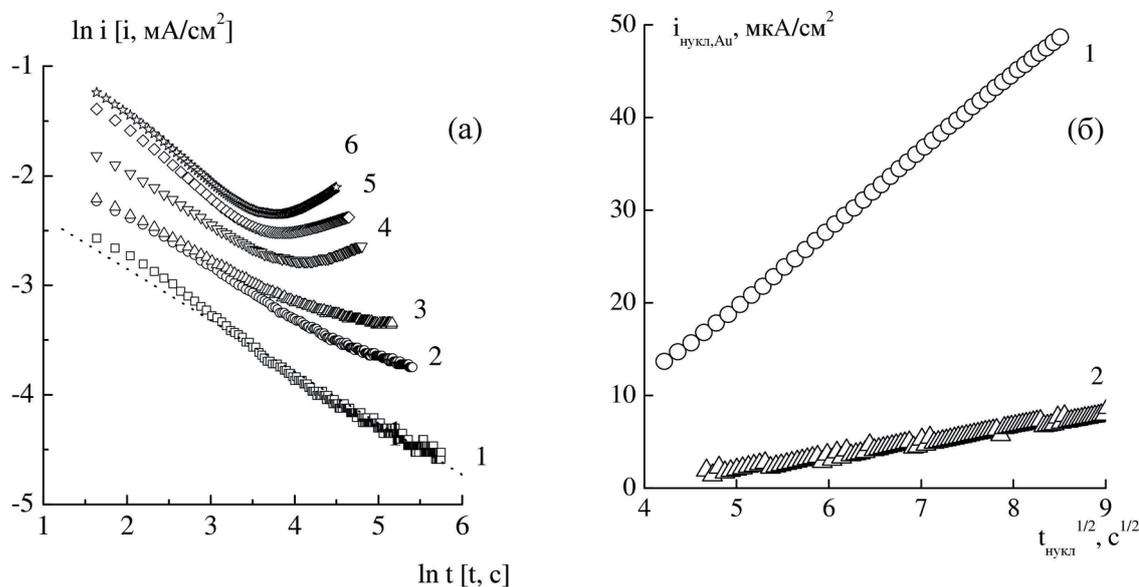


Рис. 3. (а) - Хроноамперограммы анодного растворения сплава Cu4Au в 0.05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5·10<sup>-4</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М CuSO<sub>4</sub>, полученные при критическом потенциале (1) и ΔE<sub>кр</sub> = 10 (2), 20 (3), 30 (4), 35 (5) и 40 (6) мВ

(б) – Токовые транзиенты нуклеации золота при СР сплава Cu4Au при ΔE<sub>кр</sub> = 35 мВ, 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.

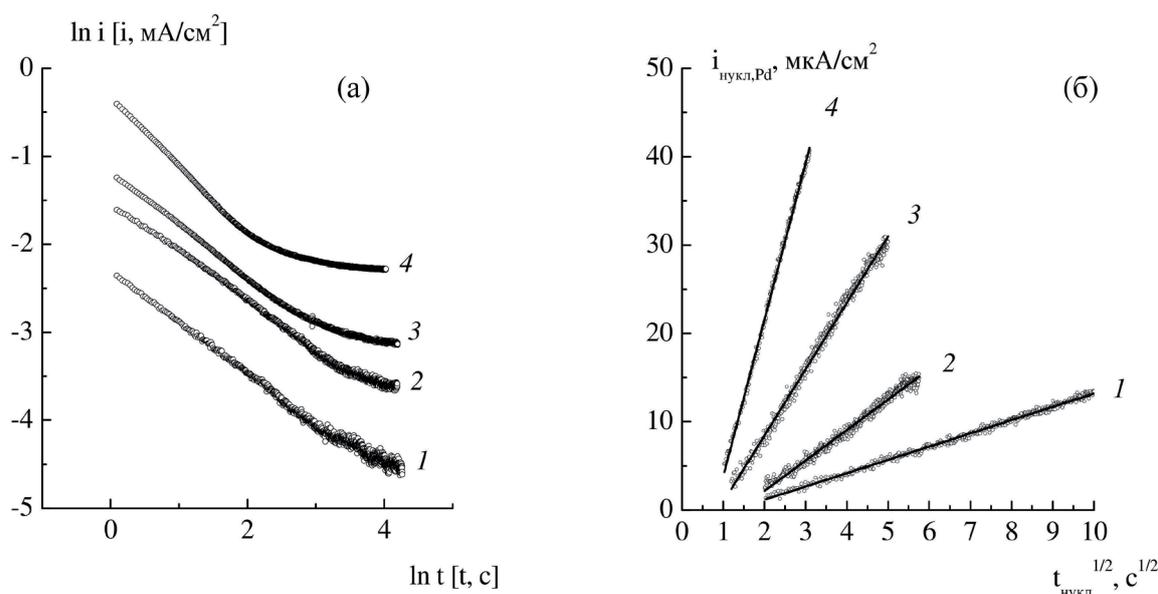


Рис. 4. (а) - Хроноамперограммы анодного растворения сплава Ag4Pd, полученные в 0,1 М KNO<sub>3</sub> + 10<sup>-3</sup> М AgNO<sub>3</sub> + 10<sup>-3</sup> М HNO<sub>3</sub> при критическом потенциале (1) и ΔE<sub>кр</sub> = 10 (2), 20 (3) и 40 мВ (4)

(б) – Токовые транзиенты нуклеации палладия при СР сплавов Ag8Pd (1) и Ag4Pd (2-4) при превышении критического потенциала на 40 (2), 50 (1,3) и 60 мВ (4) в кислом нитратном растворе, перестроенные в координатах, отвечающих 3D-нуклеации при диффузионном режиме роста с мгновенной активацией

$$i_{\text{В}}^{\text{нукл}}(t_{\text{нукл}}) = i_{\text{А}}(t_{\text{нукл}}) - \frac{\text{const}}{t_{\text{нукл}}^n}, \quad (1)$$

где  $t_{\text{нукл}} = t - \tau_{\text{кр}}$ . Доля диффузионного (коттрелевого) тока  $i_{\text{А}}^{\text{масс}}(t_{\text{нукл}}) = \frac{\text{const}}{t_{\text{нукл}}^n}$ , связанная с замедленностью массопереноса при селективном растворении электроотрицательного компонента при  $E > E_{\text{кр}}$ , найдена экстраполяцией линейного участка  $\ln i_{\text{А}}, \ln t$ -кривой в закритическую область  $t > \tau_{\text{кр}}$ .

Кинетические кривые процесса рекристаллизации Au или Pd в форме транзиентов тока  $i_{\text{В}}^{\text{нукл}}(t_{\text{нукл}})$ , рассчитанных по формуле (1), перестраивали в координатах, критериальных для различных лимитирующих стадий гетерофазной нуклеации [3-6]. С учетом специфики фазовой перегруппировки, протекающей параллельно с СР сплава, рассмотрены кинетический и диффузионный режимы роста двумерного (2D) и трехмерного (3D) зародыша новой фазы. Теоретические уравнения токовых транзиентов приведены в табл. 1 для случаев мгновенной ( $\nu = 0$ ) и непрерыв-

ной ( $\nu = 1$ ) нуклеации;  $k_1$  и  $k_1'$  – эффективные константы скоростей соответствующих процессов. Предполагали, что побочные электродные процессы, а также адсорбция компонентов раствора отсутствуют, однако учитывали возможность перекрытия зародышей бла-

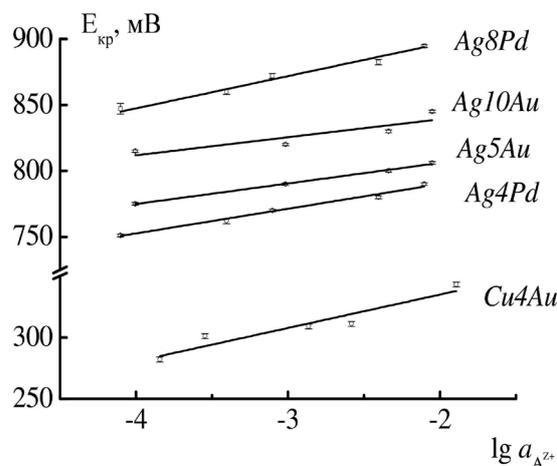


Рис. 5. Зависимость критического потенциала от активности ионов растворяющегося металла

Токовые транзистенты анодного фазообразования [3-6]

Лимитирующая стадия нуклеации/роста зародыша	Активация потенциальных центров нуклеации	
	Мгновенная	Непрерывная
Встраивание ад-атома в растущий 2D-зародыш	$\ln\left(\frac{i_{\text{нукл}}}{t_{\text{нукл}}}\right) = \text{const}_1 - k_1 t_{\text{нукл}}^2$	$\ln\left(\frac{i_{\text{нукл}}}{t_{\text{нукл}}^2}\right) = \text{const}'_1 - k'_1 t_{\text{нукл}}^3$
Поверхностная диффузия ад-атома к растущему 2D-зародышу	$\ln(i_{\text{нукл}}) = \text{const}_2 - k_2 t_{\text{нукл}}$	$\ln\left(\frac{i_{\text{нукл}}}{t_{\text{нукл}}}\right) = \text{const}'_2 - k'_2 t_{\text{нукл}}^2$
Встраивание ад-атома в растущий 3D-зародыш	$i_{\text{нукл}} = k_3 t_{\text{нукл}}^2$	$i_{\text{нукл}} = k'_3 t_{\text{нукл}}^3$
Поверхностная диффузия ад-атома к растущему 3D-зародышу	$i_{\text{нукл}} = k_4 t_{\text{нукл}}^{\frac{1}{2}}$	$i_{\text{нукл}} = k'_4 t_{\text{нукл}}^{\frac{3}{2}}$

городного компонента. Оказалось, что частичное спрямление кинетических кривых наблюдается для всех изучаемых металлических систем лишь в  $i_{\text{В}}^{\text{нукл}}, t_{\text{нукл}}^{1/2}$ -координатах, критериальных для диффузионного контроля роста 3D-зародыша с мгновенной активацией центров нуклеации<sup>1</sup> (рис. 3б-5б).

С ростом превышения потенциала над критическим  $\Delta E_{\text{кр}}$ , а также при переходе от Pd-содержащих к Au-содержащим системам, и тем более от Ag, Au- к Cu, Au-сплавам (при  $\Delta E_{\text{кр}} = \text{const}$ ) увеличивается как скорость нуклеационного процесса, так и эффективная

константа скорости процесса  $k'_4 = \frac{di_{\text{В}}^{\text{нукл}}}{dt_{\text{нукл}}^{1/2}}$  (рис. 6), равная тангенсу угла наклона линейных участков  $i_{\text{В}}^{\text{нукл}}, t^{1/2}$ -зависимостей. Видимо,

<sup>1</sup> Отметим, что все линеаризованные токовые кривые должны экстраполироваться в начало координат, однако этого не наблюдается. Причинами могут быть упрощения, используемые в [3-6] на этапе построения соответствующих теоретических моделей нуклеации, неточности при определении характеристического параметра  $\tau_{\text{кр}}$ , а также наличием в (1) дополнительного слагаемого, отражающего растущие со временем изменения в площади поверхности.

природа электроотрицательного компонента сплава и значение  $\Delta E_{\text{кр}}$  влияют на достижение критической вакансионной дефектности поверхностного слоя, при которой становится возможной фазовая перегруппировка. Так, увеличение  $\Delta E_{\text{кр}}$  приводит к росту скорости растворения электроотрицательного компонента А из сплава и, следовательно, увеличению концентрации неравновесных вакансий

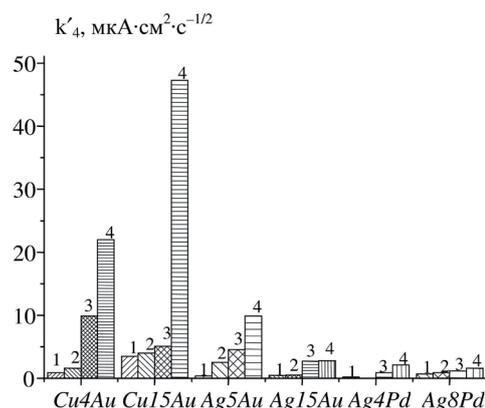


Рис. 6. Эффективная константа скорости фазообразования для Au- и Pd-содержащих сплавов, селективно растворяющихся в кислой среде при  $\Delta E_{\text{кр}} = 10$  (1), 20 (2), 30 (3) и 40 мВ (4)

и накоплению ад-атомов В\*. Аналогичный эффект вызывает замена Ag на Cu в золото-содержащих сплавах: критическая дефектность достигается в Cu,Au-сплавах раньше, видимо, из-за более значительных напряжений, связанных с большим различием атомных радиусов компонентов. В свою очередь переход от палладия к золоту вызывает рост поверхностно-диффузионной подвижности ад-атомов электрохимически стабильного металла и, как следствие, ускоряет фазовую перегруппировку.

Добавление в раствор органических кислот и легирование сплава, напротив, снижают токи твердофазной нуклеации и соответствующую константу скорости (рис. 2). Легирующий компонент при потенциалах растворения серебра окисляется, образуя оксиды, которые, скорее всего, и играют роль «стопоров» в процессе  $Au^* \rightarrow Au^0$ . Адсорбция ПАОВ на активных центрах поверхности, в свою очередь, способствует снижению подвижности ад-атомов золота и (или) концентрации потенциальных центров нуклеации.

### ВЫВОДЫ

1. С ростом мольной доли электроположительного компонента твердых растворов систем Ag-Au, Cu-Au и Ag-Pd их анодное селективное растворение в кислой среде замедляется, при этом критический потенциал развития поверхности заметно возрастает. Кинетика растворения серебра и меди из сплавов в закритической области потенциалов является смешанной, при этом заметную роль играют затруднения твердофазного массопереноса.

2. При относительно больших временах фазообразование золота и палладия контролируется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов Au и Pd к растущему 3D-

зародышу в условиях мгновенной нуклеации. По мере роста анодного потенциала относительно критической скорости процесса увеличивается.

3. Микролегирование золотосодержащего сплава пассивирующимися добавками титана, никеля или кремния, как и введение в нитратный раствор поверхностно-активных органических кислот, не изменяет общей кинетической схемы рекристаллизации золота. В то же время существенно снижаются скорость и эффективная константа скорости процесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щерблыкина Г.Е. Измерение фактора шероховатости Ag,Au-сплавов / Г.Е. Щерблыкина, Е.В. Бобринская, А.В. Введенский // Защита металлов. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 11–14.

2. Козадеров О.А. Критический потенциал развития поверхности и гетерогенная нуклеация при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. I. Теоретический анализ / О.А. Козадеров // Вестник ВГУ. Серия «Химия, биология, фармация». — 2012. — № 2. — С. 22–31.

3. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-М, 1997. — 384 с.

4. Armstrong R.D. Two-dimensional nucleation in electrocrystallization / R.D. Armstrong, J.D. Harrison // J. Electrochem. Soc. — 1969. — V. 116, № 3. — P. 328–331.

5. Исаев В.А. Кинетика формирования осадка в потенциостатических условиях / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. — 1985. — Т. 21, № 7. — С. 960–963.

6. Исаев В.А. Формирование трехмерного электродного осадка / В.А. Исаев, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 227–229.

---

Козадеров Олег Александрович – доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, кандидат химических наук; e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. – candidate of chemical sciences, docent, physical chemistry department, Voronezh State University; e-mail: ok@chem.vsu.ru