

ЭФФЕКТЫ СМЕЩЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ В ДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА

А. Н. Кривошлыков, С. В. Бородкина, О. А. Козадеров

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

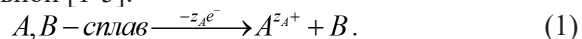
Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

Аннотация. В работе устанавливаются парциальные вклады эффектов смещения границы и шероховатости поверхности твердого электрода в значение скорости электрохимического процесса, протекающего в режиме одномерного нестационарного диффузионного массопереноса. Получено выражение для хроноамперограммы нестационарного диффузионно-контролируемого электрохимического процесса, протекающего на поверхности шероховатого электрода в условиях смещения межфазной границы. Проведена оценка вкладов эффектов шероховатости поверхности и смещения границы в значение скорости электрохимического процесса, протекающего в режиме нестационарной диффузии. Построена система уравнений, описывающая селективное растворение бинарного сплава в режиме линейной нестационарной взаимодиффузии атомов в твердой фазе сплава. Для решения рассматриваемой нестационарной диффузионной задачи использован численный метод конечных элементов. Численное решение задачи, включающее предварительное формирование сетки элементов, реализовано в компьютерной программе Comsol Multiphysics. Проверена адекватность численного решения диффузионно-кинетической задачи сравнением с известным аналитическим решением, полученным для идеально гладкого плоского электрода. Проведена количественная оценка вклада эффектов смещения границы электрод / раствор и шероховатости поверхности электрода в значение скорости электрохимического процесса, протекающего в режиме нестационарной линейной диффузии, на примере селективного растворения гомогенного сплава. Показано, что если толщина твердофазной диффузионной зоны, формируемой в сплаве в ходе его диффузионно-контролируемого селективного растворения мала в сравнении с размером неровности поверхности электрода, то критериальная коттрелева зависимость силы тока от времени является линейной, однако ее наклон увеличивается пропорционально фактору шероховатости. Установлено, что геометрическая форма микронеровности (синусоидальный гофр, пилообразный профиль, трапецеидальный профиль, система одиночных периодических выступов) не оказывает существенного влияния на форму токового транзистента. С применением метода конечно-элементного моделирования показано, что эффекты шероховатости поверхности и смещения границы при относительно малых временах являются независимыми, поэтому их вклад в значение скорости диффузионно-контролируемого процесса анодного селективного растворения бинарного сплава является мультипликативным.

Ключевые слова: нестационарная диффузия, шероховатость поверхности, смещение межфазной границы, хроноамперометрия

Анодное растворение и катодное осаждение металлов и сплавов сопровождаются смещением межфазной поверхности электрод/раствор, которая зачастую характеризуется заметной микрошероховатостью. Данные эффекты затрудняют как теоретическое моделирование электрохимических процессов, протекающих в нестационарном диффузионно-кинетическом режиме, так и их кинетический анализ. К таким процессам от-

носится, например, анодное селективное растворение (СР) гомогенных сплавов, которое в случае бинарной А,В-системы заключается в преимущественном переходе электроотрицательного металла А в раствор, в то время как более благородная составляющая В остается электрохимически стабильной [1-5]:



Кинетика растворения электроотрицательного компонента изучена достаточно подробно, причем с учетом основных особенностей процесса селек-

тивного растворения – сегрегации компонентов, шероховатости поверхности, смещения границы раздела электрод/электролит и релаксации дефектности неравновесного поверхностного слоя [6]. Установлено, что на разных этапах процесса лимитирующей стадией может быть перенос заряда, декристаллизационная стадия, массоперенос компонентов в твердой фазе сплава или ионов в растворе электролита [5]. Показано [7], что парциальные реакции с участием компонентов А, В-сплава сопряжены по вакансиям, концентрация которых в поверхностном слое определяется кинетикой селективного растворения и существенно превышает равновесное значение.

При установлении кинетических закономерностей процесса СР бинарного сплава, в том числе в потенциостатических условиях поляризации, обычно предполагается [5, 8], что эффекты шероховатости и смещения электродной поверхности являются независимыми. Как следствие, количественный вклад каждого из эффектов в токовый транзистент может быть описан отдельным множителем, значение которого получено решением соответствующих диффузионно-кинетических задач с учетом либо только смещения идеально гладкой границы раздела электрод/раствор [9], либо только фактора шероховатости неподвижной межфазной поверхности [10-12].

Действительно, потенциостатическая хроноамперограмма диффузионно-контролируемого селективного растворения компонента А из бинарного А, В-сплава, сопровождающегося перемещением плоской, идеально гладкой границы раздела электрод/раствор, принимает следующий вид [3]:

$$I_A^{Shift}(t) = I_A^{Cottrell}(t) \cdot \left(\frac{\gamma \pi^{1/2}}{N_A^0} \right). \quad (2)$$

Здесь $I_A^{Cottrell}(t)$ - транзистент силы тока в отсутствие эффекта смещения границы, описываемый уравнением Коттрелла [3]:

$$I_A^{Cottrell}(t) = \frac{z_A F N_A^0 \tilde{D}^{1/2} S_g}{V_m \pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (3)$$

параметр смещения границы γ определяется из соотношения

$$\pi^{1/2} \gamma \cdot \operatorname{erfc}(\gamma) \cdot \exp(\gamma^2) = N_A^0, \quad (4)$$

S_g – геометрическая площадь электрода, N_A^0 – атомная доля компонента А в объеме сплава, \tilde{D} – коэффициент взаимодиффузии, t – время, V_m – молярный объем сплава. В отсутствие смещения межфазной границы параметр $\gamma = \frac{\pi^{1/2}}{N_A^0}$, и выражение (2)

сводится к уравнению Коттрелла (3).

В свою очередь, хроноамперограмма шероховатого электрода, фактор шероховатости поверхности которого равен f_r , описывается модифицированным уравнением Коттрелла [10-12]:

$$I_A^{Rough}(t) = I_A^{Cottrell}(t) \cdot \left[1 + (f_r - 1) \cdot \exp\left(-M' \frac{\tilde{D}t}{\lambda}\right) \right]. \quad (5)$$

Здесь λ – среднее расстояние между микронеровностями поверхности, геометрическая форма которых определяется значением параметра M' .

В то же время, очевидно, что именно одновременный учет эффектов смещения границы и шероховатости поверхности электрода в диффузионной кинетике процесса позволяет оптимизировать режимы анодного формообразования, а также способствует разработке новых способов прецизионного определения скорости избирательно-коррозионного разрушения сплавов. В настоящей работе эффекты смещения границы электрод/раствор и шероховатости поверхности электрода учитываются одновременно при решении соответствующей диффузионно-кинетической задачи, в том числе для того чтобы выявить условия их независимого влияния на скорость процесса СР, контролируемого нестационарным диффузионным массопереносом.

Цель работы: установление парциальных вкладов эффектов смещения границы и шероховатости поверхности электрода в значение скорости электрохимического процесса, протекающего в режиме нестационарной линейной диффузии.

Задачи работы:

- проверить адекватность численного решения диффузионно-кинетической задачи сравнением с известным аналитическим решением, полученным для идеально гладкого плоского электрода;
- получить выражение для хроноамперограммы нестационарного диффузионно-контролируемого электрохимического процесса, протекающего на поверхности шероховатого электрода в условиях смещения межфазной границы;
- оценить вклады эффектов шероховатости поверхности и смещения границы в значение скорости нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме нестационарной диффузии.

ПОСТАНОВКА ДИФфуЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Построим систему уравнений, описывающую селективное растворение бинарного сплава (1) в режиме линейной (вдоль координаты y) нестационарной взаимодиффузии атомов в твердой фазе

сплава. В ее основе лежит уравнение второго закона Фика, которое в случае процесса на шероховатом электроде с гофрированной (вдоль координаты x) поверхностью описывает двумерное концентрационное поле растворяющегося компонента $c_A(x, y, t)$ и принимает вид:

$$\frac{\partial c_A(x, y, t)}{\partial t} = \tilde{D} \left[\frac{\partial^2 c_A(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A(x, y, t)}{\partial y^2} \right]. \quad (6)$$

Для его решения необходимо задать начальное условие, определяющее значение концентрации металла А перед началом электролиза:

$$c_A|_{t=0} = c_A^0 = \frac{N_A^0}{V_m}, \quad (7)$$

а также граничное условие, которое определяет, какова концентрация компонента А при $t \geq 0$ на достаточно большом удалении от поверхности электрода за пределами диффузионной зоны:

$$c_A|_{y \rightarrow \infty} = c_A^0. \quad (8)$$

Второе граничное условие определяет, каким образом меняется концентрация А на поверхности электрода во время электролитического растворения А, В-сплава в потенциостатических условиях поляризации:

$$c_A|_{y=\xi(x)} = c_A^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_A F}{RT} \eta\right) \quad (9)$$

и фактически представляет собой уравнение Нернста, в котором диффузионное перенапряжение $\eta = \text{const}$. Предполагали, что анодное перенапряжение $\eta > 0$ настолько велико, что концентрация металла А на поверхности сплава равна нулю:

$$c_A|_{y=\xi(x)} = 0 \quad (10)$$

В условиях (9) и (10) F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $\xi(x)$ – математическая функция, которая описывает границу раздела электрод/раствор. В данной работе рассматриваются (рис. 1) идеально

гладкий плоский электрод, для которого $\xi(x) = 0$, а также двумерные профили гофрированного типа:

$$\xi(x) = \varepsilon \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right] - \text{синусоидальный гофр};$$

$$\xi(x) = \varepsilon \left\{ 1 - \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right]^d \right\} - \text{трапецеидальный профиль};$$

$$\xi(x) = \varepsilon \left[\sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \right]^d - \text{система одиночных выступов};$$

$$\xi(x) = \varepsilon \left(1 - \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \cos\left[\frac{(2m+1)2\pi x}{\lambda}\right] (2m+1)^{-\omega} \right\} \cdot \left[\sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-\omega} \right]^{-1} \right) -$$

пилообразная поверхность, где ε – высота неровности поверхности.

Сила тока диффузионно-контролируемого электрохимического процесса пропорциональна массопотоку растворяющегося компонента вдоль нормали к поверхности электрода:

$$I_A(t) = z_A F \tilde{D} \left. \frac{\partial c_A(x, y, t)}{\partial y} \right|_{y=\xi(x)} \quad (11)$$

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения рассматриваемой нестационарной диффузионной задачи использован численный метод конечных элементов [13, 14], в котором исходное дифференциальное уравнение с соответствующими начальными и граничными условиями преобразуется в систему алгебраических уравнений. Область пространства размером $L \times H$ (L – ширина электрода, H – размер расчетной области), в которой производится поиск концентрационного профиля $c_A(x, y, t)$, разбивали на определенное число подобластей, генерируя так называемую сетку элементов. В каждом из

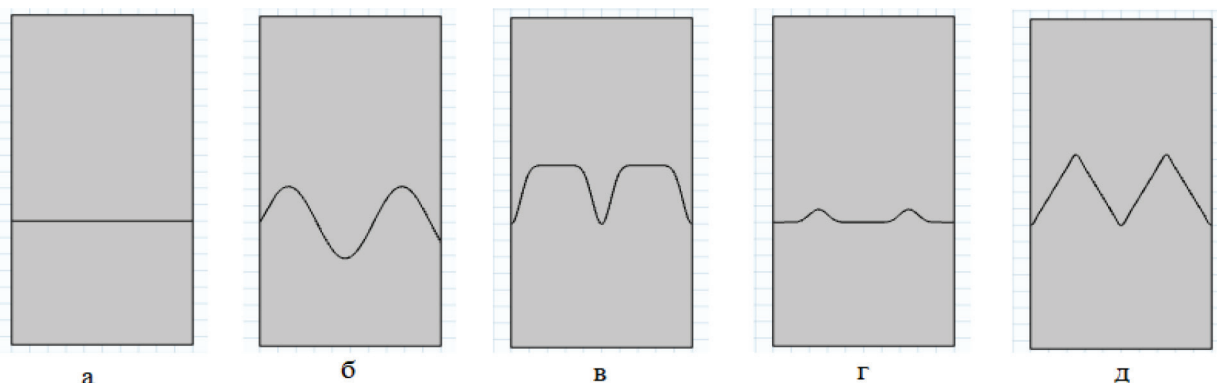


Рис. 1. Идеально гладкий плоский (а) и шероховатые гофрированные профили поверхности электрода: б – синусоидальный, в – трапецеидальный, г – система одиночных выступов, д – пилообразный.

элементов задавали аппроксимирующую функцию, значение которой вне своего элемента равно нулю, в то время как на границах элементов (в узлах) оно является решением задачи и заранее неизвестно. Искомая функция $c_A(x,y,t)$ является непрерывной, поэтому ее значения в каждом узле для соседствующих элементов должны быть одинаковыми. Получали семейство кусочно-линейных функций, которые зависят от конечного числа параметров – своих узловых значений. Численное решение задачи, включающее предварительное формирование сетки элементов, реализовали в компьютерной программе Comsol Multiphysics [15-18]. Значения входных расчетных параметров приведены в табл. 1. Их выбор основывается на данных о концентрационных и диффузионно-кинетических величинах (включая концентрацию электроотрицательного компонента сплава, коэффициент взаимодиффузии), характерных для широко исследованных в [8,19,20] сплавов систем Ag-Au и Cu-Au. Адекватность численного решения задачи оценивали сравнением с известным из литературы аналитическим решением [3], а именно – с уравнением (2), описывающим хроноамперограмму селективного растворения сплава в условиях смещения плоской, идеально гладкой поверхности электрода. Сравнение численного и аналитического решений для идеально гладкого плоского электрода показало, что при относительно малых временах численного эксперимента они практически совпадают, расчетная ошибка не превышает 2%.

Таблица 1.

Параметры численного расчета в программе Comsol Multiphysics

Параметр	Значение
Молярный объем сплава V_m	10 см ³ /моль
Объемная концентрация c_A^0	0.01÷0.03 моль/см ³
Размер расчетной области H	5 см
Ширина электрода L	1 мкм
Число Фарадея F	96485 Кл/моль
Коэффициент взаимодиффузии \tilde{D}	10 ⁻¹⁸ м ² /с
Фактор шероховатости f_r	1 ÷ 2
Расстояние между соседними неровностями $\tilde{\lambda}$	0.5 мкм

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем вначале концентрационное поле растворяющегося металла А, формирующееся вблизи поверхности электрода синусоидального профиля (рис. 2, а и б) в разные моменты времени. Отметим, что длительность численного эксперимента не превышала продолжительность

реального опыта по селективному растворению сплавов (20 мин) [8]. Видно, что в начале процесса концентрация на межфазной границе практически равна объемной, что отвечает начальному условию диффузионной задачи (7). С течением времени за счет перехода компонента А из сплава в раствор электролита его поверхностная концентрация снижается, и в сплаве формируется диффузионная зона. Важно отметить, что диффузионный фронт полностью повторяет синусоидальный профиль поверхности электрода. Толщина диффузионной зоны почти не зависит от латеральной координаты x и увеличивается со временем. Растворение сплава приводит к стравливанию металла с поверхности электрода, вследствие чего наблюдается смещение межфазной границы электрод/раствор в сторону фазы сплава. Данный эффект практически не меняет исходный профиль поверхности, который сохраняет синусоидальную форму, вероятно, потому, что выбранный период растворения отвечает достаточно малым временам численного эксперимента, когда растворение не затрагивает глубинных слоев сплава. Таким образом, концентрационный профиль в целом искривлен из-за шероховатости электрода, однако смещается параллельно синусоидальному гофру.

Характер пространственно-временного распределения концентрации диффузанта вблизи иных рассмотренных типов шероховатых поверхностей в целом аналогичен случаю синусоидально гофрированного электрода (рис. 2 в, г, д).

Следует отметить, что при наличии на поверхности относительно высоких и острых выступов, как в случае трапецеидальной и пилообразной поверхности, профиль диффузионной зоны в них достаточно заметно сглаживается со временем, что свидетельствует, по-видимому, о повышенной скорости растворения на данных участках шероховатой поверхности. Как следствие, диффузионная зона повторяет профиль поверхности лишь на самом начальном этапе процесса.

На рис. 3 приведены анодные хроноамперограммы процесса селективного растворения бинарного А,В-сплава, осложненного смещением шероховатой границы раздела с раствором электролита, которая моделируется гармоническими функциями различного типа. Кривые спада тока перестроены в безразмерных Y, τ -координатах, где $Y = I_A \frac{V_m \tilde{\lambda}}{z_A F \gamma \tilde{D}}$ и $\tau = \frac{\tilde{D} t}{\tilde{\lambda}^2}$. Это позволяет использовать полученные данные для анализа анодного поведения изучаемой системы при произволь-

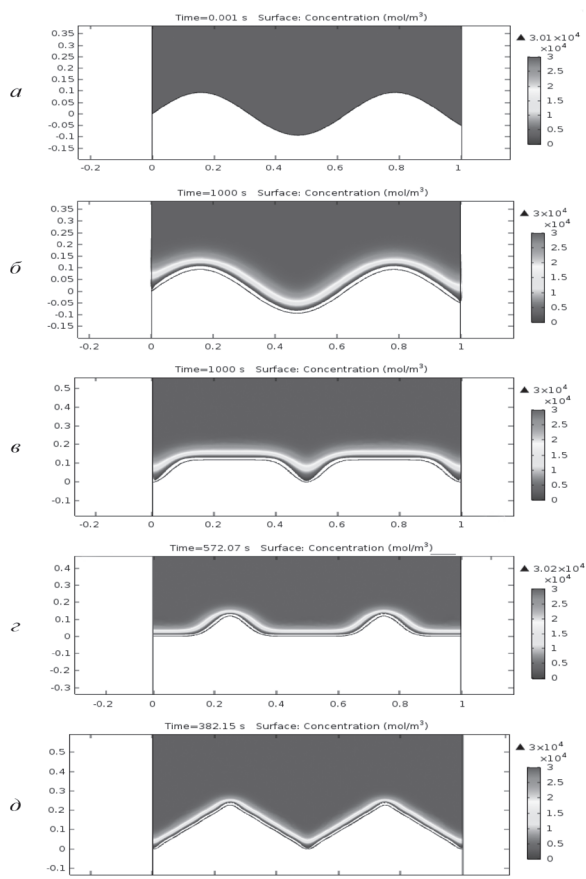


Рис. 2. Концентрационное поле диффузанта ($c_A^0 = 0.03$ моль/см³) вблизи границы сплав/раствор различного профиля

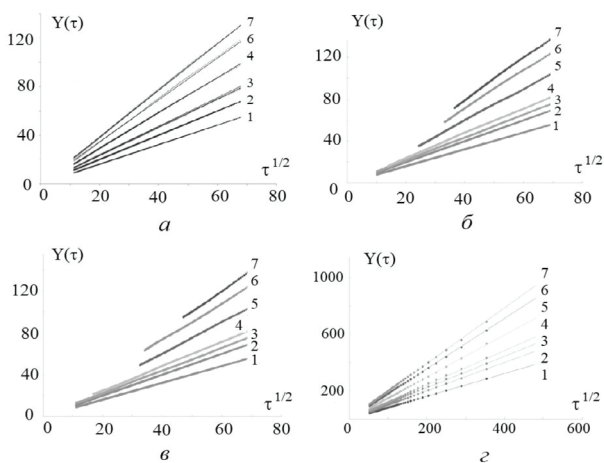


Рис. 3. Расчетные хроноамперограммы СР А,В-сплава ($c_A^0 = 0.03$ моль/см³): (1) – для идеально гладкого плоского электрода без смещения границы, (2) – для идеально гладкого плоского электрода со смещением границы, (3)-(7) – для шероховатых поверхностей (а) – синусоидального профиля, (б) – трапецидального профиля, (в) – системы случайных выступов, (г) – пилообразного профиля с фактором шероховатости $f_r = 1.1$ (3), 1.2 (4), 1.5 (5), 1.8 (6), 2 (7) со смещением границы

ных абсолютных значениях концентрационных, диффузионных и геометрических характеристик. Для сравнения на рисунках приведены и результаты, полученные для идеально гладкого плоского электрода ($f_r = 1$), в том числе без учета эффекта смещения межфазной границы. Значение фактора шероховатости для всех рассматриваемых профилей поверхностей варьировали от 1 до 2.

Видно, что в выбранном временном интервале и при заданных значениях входных параметров расчета (табл. 1), когда параметр $\tau \ll 1$, коттрелевы хроноамперограммы в безразмерных координатах линейризуются и экстраполируются в начало координат, причем независимо от типа неровности, фактора шероховатости и учета эффекта смещения межфазной границы.

При этом полученные численным расчетом значения токов при условии $f_r = 1$ при отсутствии эффекта смещения границы полностью совпадают с кривыми, полученными по уравнению Коттрелла. В свою очередь, учет смещения межфазной поверхности приводит к увеличению наклона коттрелевой прямой в $\left(\frac{\gamma\pi^{1/2}}{N_A^0}\right)$ раз. Это полностью соответствует уравнениям (2) и (5).

Переход к шероховатым поверхностям не приводит к искривлению коттрелевых хроноамперограмм, во всяком случае, в выбранном временном интервале, когда диффузионная зона настолько мала по толщине, что просто повторяет профиль поверхности электрода. При этом с ростом фактора шероховатости наклон линейризованной кривой спада тока увеличивается пропорционально f_r (рис. 3), если параметр смещения границы $\gamma = \text{const}$, т.е. при постоянстве состава сплава. При этом геометрическая форма неровности при условии $f_r = \text{const}$ не влияет на форму, положение и наклон хроноамперограммы.

Одновременное увеличение содержания электроотрицательного компонента в А,В-сплаве и фактора шероховатости его поверхности также приводит к росту тангенса угла наклона коттрелевой хроноамперограммы. Анализ отношения $I_A(t)/I_A^{\text{Cottrell}}(t)$ показывает, что сила тока на шероховатом электроде $I_A(t)$ изменяется пропорционально параметру смещения границы и фактору шероховатости, т.е. $I_A(t)/I_A^{\text{Cottrell}}(t) = \text{const}$, причем $\text{const} = \left(\frac{\gamma\pi^{1/2}}{N_A^0}\right) \cdot f_r$. Это свидетельствует о независимом вкладе указанных эффектов в интегральное изменение скорости процесса СР, контролируемого твердофазным диффузионным

массопереносом. Как следствие, обобщенное уравнение хроноамперограммы селективного растворения бинарного А,В-сплава, справедливое при относительно малых временах нестационарного процесса, может быть записано в следующей форме:

$$I_A(t) = I_A^{Cottrell}(t) \cdot \left(\frac{\gamma\pi^{1/2}}{N_A^0} \right) \cdot f_r \cdot \quad (12)$$

Таким образом, в исследуемых условиях СР каждый из парциальных вкладов эффектов смещения границы и шероховатости определяется соответствующим множителем $\varphi^{Shift} = \frac{\gamma\pi^{1/2}}{N_A^0}$ и $\varphi^{Rough} = f_r$ в модифицированном уравнении Коттрелла:

$$I_A(t) = I_A^{Cottrell}(t) \cdot \varphi^{Shift} \cdot \varphi^{Rough} \quad (13)$$

ВЫВОДЫ

При условии малости толщины диффузионной зоны, формируемой в сплаве в ходе его диффузионно-контролируемого селективного растворения, по сравнению с размерами неровности поверхности электрода, линейность критериальной коттрелевой зависимости силы тока от времени не нарушается, однако ее наклон увеличивается пропорционально фактору шероховатости. Геометрическая форма микронеровности (синусоидальная, пилообразная, трапециевидальная, система одиночных выступов) практически не влияет на токовый транзит.

С применением численного конечно-элементного моделирования подтверждено, что вклад эффектов смещения границы раздела электрод/раствор и исходной шероховатости поверхности в значение скорости диффузионно-контролируемого процесса анодного селективного растворения бинарного сплава при относительно малых временах является мультипликативным и описывается появлением соответствующих множителей в уравнении коттрелевой хроноамперограммы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bard A.J., Stratmann M., Frankel G.S. Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films. Wiley-VCH, 2007, p. 745.
2. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. Lausanne (Switzerland), EPFL Press, 2007, 632 p.
3. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и се-

ллективная коррозия сплавов. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 1988, 208 с.

4. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 1983, 168 с.

5. Козадеров О.А., Введенский А.В. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 1. С. 5-15.

6. Зарцын И. Д. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 883-891.

7. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544-565.

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

9. Pickering H.W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 7. pp 698-706.

10. Козадеров О.А., Введенский А.В. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 8. С. 929-934.

11. Козадеров О.А., Введенский А.В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 234-243.

12. Козадеров О.А. // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. № 2. С. 22-27.

13. Dickinson E.J.F., Ekström H., Fontes E. // Electrochemistry Communication. 2014. Vol. 40. P. 71-74.

14. Розин Л.А. // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 4. С. 120-127.

15. Красников Г.Е., Нагорнов О.В., Старостин Н.В. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics. Москва, НИЯУ МИФИ, 2012, 184 с.

16. Трухан С.Н., Деревщиков В.С. Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии. Новосибирск, ННИГУ, 2012, 75 с.

17. Егоров В.И. Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности. Санкт-Петербург, СПбГУ ИТМО, 2006, 77 с.

18. Вознесенский А.С. Компьютерные методы в научных исследованиях. Москва, МГГУ, 2010, ч. 2, 107 с.

19. Козадеров О.А., Сажнева О.В., Королева О.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 4. С. 360-371.

20. Козадеров О.А., Бобринская Е.В. Карташова Т.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 5. С. 485-495.

Кривошлыков А. Н., Бородкина С. В., Козадеров О. А.

*Воронежский государственный университет
Кривошлыков А. Н., аспирант кафедры физической химии
e-mail: alexdwatson@mail.ru*

*Бородкина С. В., студентка кафедры физической химии
e-mail: boro-sonya@yandex.ru*

*Козадеров О. А., доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии
e-mail: ok@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University
Krivoshlykov A. N., post-graduate student,
Department of Physical Chemistry
e-mail: alexdwatson@mail.ru*

*Borodkina S. V., student, Department of Physical Chemistry
e-mail: boro-sonya@yandex.ru*

*Kozaderov O. A., PhD., DSci., head of the department of Physical Chemistry
e-mail: ok@chem.vsu.ru*

EFFECTS OF INTERPHASE BOUNDARY SHIFT AND SURFACE ROUGHNESS IN THE DIFFUSION KINETICS OF SELECTIVE DISSOLUTION OF AN ALLOY

A. N. Krivoshlykov, S. V. Borodkina, O. A. Kozaderov

Voronezh State University

Abstract. The paper establishes the partial contributions of the effects of displacement of the boundary and surface roughness of a solid electrode to the value of the rate of the electrochemical process proceeding in the mode of one-dimensional non-stationary diffusion mass transfer. An expression is obtained for the chronoamperogram of a non-stationary diffusion-controlled electrochemical process occurring on the surface of a rough electrode under conditions of a displacement of the interface. The contributions of the effects of surface roughness and displacement of the boundary to the value of the rate of the electrochemical process proceeding in the mode of non-stationary diffusion are estimated. A system of equations is constructed that describes the selective dissolution of a binary alloy in the regime of linear non-stationary interdiffusion of atoms in the solid phase of the alloy. To solve the non-stationary diffusion problem under consideration, a numerical finite element method was used. The numerical solution of the problem, including the preliminary formation of the mesh of elements, is implemented in the Comsol Multiphysics computer program. The adequacy of the numerical solution of the diffusion-kinetic problem is verified by comparison with the known analytical solution obtained for a perfectly smooth flat electrode. A quantitative assessment of the contribution of the effects of the displacement of the electrode / solution interface and the roughness of the electrode surface to the rate of the electrochemical process proceeding in the mode of nonstationary linear diffusion, using the example of selective dissolution of a homogeneous alloy, showed that if the thickness of the solid-phase diffusion zone formed in the alloy during its diffusion-controlled selective dissolution is small in comparison with the size of the roughness of the electrode surface, then the criterial Cottrell dependence of the current on time is linear, but its slope increases linearly with the roughness factor. It has been established that the geometric shape of microroughness (sinusoidal corrugation, sawtooth profile, trapezoidal profile, system of single periodic protrusions) does not significantly affect the shape of the current transient. Using the method of finite element modeling, it was shown that the effects of surface roughness and displacement of the boundary at relatively short times are independent, therefore their contribution to the value of the rate of the diffusion-controlled process of anodic selective dissolution of a binary alloy is multiplicative.

Keywords: non-stationary diffusion, surface roughness, interphase boundary shift, chronoamperometry

REFERENCES

1. Bard A.J., Stratmann M., Frankel G.S. Encyclopedia of electrochemistry: corrosion and oxide films. Wiley-VCH, 2007, p. 745.
2. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. Lausanne (Switzerland), EPFL Press, 2007, 632 p.
3. Marshakov I.K., Vvedenskii A.V., Kondrashin V.Yu., Bokov G.A. Anodnoe rastvorenie i selektivnaya

korroziya splavov. Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 1988, 208 p.

4. Marshakov I.K. Termodinamika i korroziya splavov. Voronezh, Izd-vo Voronezh. un-ta, 1983, 168 p.

5. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V., Korroziya: materialy, zashchita, 2009, No. 1, pp. 5-15.

6. Zartsyn I. D., Zashchita metallov. 1991, Vol. 27, No. 6. pp. 883-891.

7. Zartsyn I.D., Vvedenskii A.V., Marshakov I.K., Elektrokimiya, 1994, Vol. 30. No. 4, pp. 544-565.

8. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V. Massoperenos i fazoobrazovanie pri anodnom selektivnom rastvorenii gomogennykh splavov. Voronezh, Nauchnaya kniga, 2014, 288 p.

9. Pickering H.W., Wagner C. J., Electrochem. Soc., 1967, Vol. 114, No. 7, pp. 698-706.

10. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V., Elektrokimiya, 2001, Vol. 37, No. 8, pp. 929-934.

11. Kozaderov O.A., Vvedenskii A.V., Zashchita metallov, 2005, Vol. 41, No. 3, pp. 234-243.

12. Kozaderov O.A., Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya, 2014, No. 2. pp. 22-27.

13. Dickinson E.J.F., Ekström H., Fontes E., Electrochemistry Communication, 2014, Vol. 40, pp 71-74. DOI:10.1016/j.elecom.2013.12.020

14. Rozin L.A., Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal, 2000, No 4. pp. 120-127.

15. Krasnikov G.E., Nagornov O.V., Starostin N.V., Modelirovanie fizicheskikh protsessov s ispol'zovaniem paketa Comsol Multiphysics, Moskva, NIYaU MIFI, 2012, 184 p.

16. Trukhan S.N., Derevshchikov V.S. Komp'yuternoe modelirovanie protsessov i yavlenii fizicheskoi khimii. Novosibirsk, NNIGU, 2012, 75 p.

17. Egorov V.I. Primenenie EVM dlya resheniya zadach teploprovodnosti. SPb, SPbGU ITMO, 2006, 77 p.

18. Voznesenskii A.S. Komp'yuternye metody v nauchnykh issledovaniyakh. Mjscow, MGGU, 2010, pt. 2, 107 p.

19. Kozaderov O.A., Sazhneva O.V., Koroleva O.V., Vvedenskii A.V., Zashchita metallov, 2005, Vol. 41, No. 4. pp. 360-371.

20. Kozaderov O.A., Bobrinskaya E.V., Kartashova T.V., Vvedenskii A.V., Zashchita metallov, 2005, Vol. 41, No. 5. pp. 485-495.