

На правах рукописи



КОЗАДЕРОВ ОЛЕГ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ТВЕРДОФАЗНАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ  
РАСТВОРЕНИИ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ag-Au, Zn-Ag И Cu-Au**

Специальность 02.00.05 -Электрохимия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж - 2005

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Введенский Александр Викторович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Шапошник Владимир Алексеевич;**  
кандидат химических наук, доцент  
**Бережная Александра Григорьевна**

Ведущая организация: **Тульский государственный университет**

Защита состоится "23" июня 2005 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 243 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан "20" мая 2005 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенова Г.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** темы. Селективное растворение (СР) гомогенного сплава, представляющего твердый раствор замещения, на определенных этапах контролируется переносом заряда, декристаллизационными процессами, массопереносом ионов в растворе или компонентов в сплаве. Если СР не осложнено анодным оксидо- и солеобразованием, то спустя какое-то время после начала растворения твердофазная взаимодиффузия компонентов, протекающая по вакансионному механизму, начинает лимитировать процесс в целом. Однако само выявление режима твердофазной диффузионной кинетики, тем более корректное установление параметров образующейся в сплаве диффузионной зоны (толщины, коэффициента взаимодиффузии, концентрации избыточных вакансий, природы и эффективности доминирующих вакансионных стоков) серьезно осложнено. Это связано с микрошероховатостью электродной поверхности, равновесным адсорбционным накоплением на ней тех или иных компонентов сплава еще до начала СР, релаксацией неравновесной вакансионной подсистемы в диффузионной зоне и смещением границы раздела сплав/раствор, а также реализацией режима смешанной жидкофазно-твердофазной диффузионной кинетики. Детализация роли каждого из этих малоизученных факторов процесса СР сплавов принципиальна не только для развития теории анодного растворения многокомпонентных металлических фаз, но и решения важной практической задачи защиты сплавов от селективной коррозии.

**Специфика** проблемы. Одними из наиболее чувствительных методов исследования твердофазной диффузионной кинетики СР сплавов и определения параметров нанометровых диффузионных зон являются хроноамперо- и хронопотенциометрия. При этом форма потенциостатической  $I_t$ - и гальваностатической  $i_d$ -зависимостей в общем случае зависит от множества факторов. Помимо перечисленных выше, это еще химический и фазовый состав сплава, его кристаллическая структура; форма электрода, соотношение между его размером и толщиной диффузионной зоны; возможность ионизации электрохимически положительного компонента; взаимовлияние различных стадий растворения и их природа; степень обратимости стадии перехода заряда; анионный состав раствора и природа растворителя; электродный потенциал, температура и другие условия опыта; величина тока заряжения двойного слоя; течение побочных фарадеевых процессов; эволюция поверхности сплава в ходе его растворения.

Большинство из них взаимосвязано между собой, отражая сложную картину наложения термодинамического, кинетического, металлохимического и структурно-морфологического аспектов общей проблемы анодного растворения сплавов.

**Принципы поиска решения.** Представляется, что в ходе построения теоретической модели формирования транзитов тока и перенапряжения одновременный учет всех факторов СР излишен. Уже при выборе металлической системы, природы раствора и условий опыта влияние части из них можно исключить из рассмотрения, а иных минимизировать. Однако даже упрощенная многофакторная модель кинетики нестационарного массопереноса при селективном растворении сплава чрезвычайно сложна для описания, особенно в ана-

литическом виде. Более простой подход, используемый в данной работе, заключается в поэтапном введении того или иного фактора СР в теоретическое рассмотрение. Показано, что это позволяет выявить своеобразную "иерархию" их влияния на вид экспериментальной хроноамперо- или хронопотенциограммы, установить границы временного интервала, в котором влияние того или иного фактора является значимым, и предложить процедуру его приближенного учета с необходимой для практики точностью.

**Цель работы** - установление кинетических особенностей формирования и параметров твердофазных диффузионных зон, образующихся при анодном селективном растворении гомогенных Ag,Au-, Zn,Ag- и Si,Au-сплавов.

#### **Задачи исследований:**

- постановка и аналитическое решение серии нестационарных диффузионных задач массопереноса в условиях потенциостатического и гальваностатического растворения бинарного сплава, поэтапно учитывающих равновесную твердофазную адсорбцию компонентов, микрошероховатость электродной поверхности, эффекты массообмена со средой (смещение границы сплав/раствор; ионный транспорт) и неравновесность вакансионной подсистемы в диффузионной зоне;

- выявление факторов, главным образом определяющих форму кривых спада тока при потенциостатическом СР Ag,Au-сплавов, построенных на основе электрохимически отрицательного компонента (серебра), а также кривых релаксации перенапряжения при гальваностатическом растворении Zn,Ag- и Si,Au-сплавов с преобладанием электрохимически положительного компонента (серебра и золота);

- уточнение характеристик твердофазных диффузионных зон, возникающих при анодном растворении поликристаллических Ag,Au-, Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов;

- определение природы кинетических ограничений и основного канала генерации сверхравновесных вакансий в Ag,Au-сплавах; установление степени обратимости стадии ионизации цинка и меди из Zn,Ag- и Si,Au-сплавов в начальный период СР.

#### **Научная новизна.**

1. Получены выражения для концентрационного профиля и массопотока компонентов при СР бинарного сплава, а также построены хроноамперо- и хронопотенциограммы в форме модифицированных уравнений Коттреля и Ханда, комплексно учитывающих равновесную твердофазную адсорбцию, шероховатость электродной поверхности, сопряжение диффузионных потоков в растворе и сплаве, смещение межфазной границы и релаксацию неравновесной вакансионной подсистемы с вакансионными стоками конечной мощности.

2. Определены условия, при которых отличие истинной поверхности электрода от геометрической, а также сопряжение ионного и атомарного массопотоков проявляется в форме I,t- и ту-кривых в существенно различных временных интервалах, вследствие чего процедура корректировки на шероховатость электрода основных твердофазно-диффузионных параметров, учитывающих смещение межфазной границы и заторможенность вакансионных стоков, максимально упрощена.

3. Найдено, что влияние шероховатости электродной поверхности на параметры массопереноса неспецифично к условиям поляризации и виду отдельных микронеровностей, а определяется соотношением между фактором шероховатости  $f_r$ , коэффициентом диффузии  $D$  (или взаимодиффузии  $\bar{D}$ ) и средним расстоянием  $\bar{\lambda}$  между микронеровностями.

4. Показано, что доминирующим каналом инжекции сверхравновесных вакансий на начальном этапе СР Ag,Au-срoiaBOB является растворение серебра, скорее всего протекающее в режиме смешанной электрохимически-кристаллизационной кинетики. Ионизация цинка и меди из Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов в течение всего периода формирования твердофазной диффузионной зоны осуществляется обратимо. Данное заключение не зависит от того, учтены ли при обработке ПД-кривых шероховатость электрода, смещение межфазной границы и изменение коэффициента взаимодиффузии во времени.

5. Установлен характер влияния концентрации сплава, перенапряжения и плотности тока на скорректированные параметры твердофазных диффузионных зон (ее эффективную толщину  $\delta$ , коэффициент взаимодиффузии  $\bar{D}$ , концентрацию сверхравновесных вакансий  $N_v(0)$ ) в сплавах систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au.

**Практическая значимость работы** связана с обоснованием методики более детальной количественной обработки экспериментальных хроноамперо- и хронопотенциограмм селективно растворяющихся сплавов, а также получением комплекса диффузионно-кинетических характеристик неравновесного поверхностного слоя Ag,Au-, Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов. Эти данные могут быть использованы для решения ряда проблем электроосаждения сплавных покрытий, прогнозирования скорости селективной коррозии, определения эффективности сплавных анодов химических источников тока, выбора режимов формообразования, а также будут полезны в иных разделах прикладной и технической электрохимии.

#### **К защите представлены:**

1. Постановка и решение серии двумерных нестационарных диффузионных задач хроноамперо- и хронопотенциометрии сплава в виде обобщенных уравнений Коттреля и Санда, в явном виде отражающих роль равновесной твердофазной адсорбции компонентов, микрошероховатости электродной поверхности, смешанного характера диффузионно-кинетических затруднений, смещения межфазной границы и неравновесности вакансионной подсистемы.

2. Процедура обработки экспериментальных  $I,t$ - и  $\eta,t$ -зависимостей, позволяющая установить характер кинетических затруднений на начальном этапе СР сплава, а также более точно оценить эффективную толщину твердофазной диффузионной зоны, коэффициент взаимодиффузии, концентрацию сверхравновесных вакансий и параметры стоков.

3. Комплекс экспериментальных данных по влиянию концентрации сплава, перенапряжения и плотности тока на характеристики твердофазных диффузионных зон в сплавах систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au.

4. Заключение об обратимости стадии разряда/ионизации цинка и меди при СР Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов в хлоридной среде.

5. Доказательства определяющей роли растворения серебра из Ag, Au-сплавов, а не изменения их поверхностного натяжения, в генерации сверхравновесных вакансий.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на VII Фрумкинском симпозиуме "Basic Electrochemistry for Science and Technology" (Москва - 2000), III Международной научно-технической конференции "Современная электротехнология в машиностроении" (Тула - 2002), I и II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН)" (Воронеж - 2002, 2004), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов - 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань - 2003), X Межрегиональной конференции "Проблемы химии и химической технологии" (Тамбов - 2003), 4<sup>th</sup> Kurt Schwabe Corrosion Symposium "Mechanisms of Corrosion and Corrosion Prevention" (Espoo - 2004), 55<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE "Electrochemistry: from Nanostructures to Power Plants" (Thessaloniki - 2004), European Corrosion Conference "EUROCORR-2004" (Nice - 2004), 4<sup>th</sup> Baltic Electrochemistry Conference (Greifswald - 2005).

**Благодарности.** Исследования по теме поддержаны РФФИ, грант 01-03-33190 "Роль химического состава и структурно-вакансионной дефектности гомогенных золото- и палладийсодержащих сплавов в формировании их электрокаталитической активности: кинетика, двойной слой, электронная структура"; Министерством образования РФ, грант E02-5.0-281 "Гомогенные сплавы с неравновесным поверхностным слоем: электрокаталитическая активность, электронное строение, адсорбция" и Федеральным агентством по образованию, грант A04-2.11-1180 "Нестационарные методы исследований кинетики электродных процессов на металлах и сплавах с шероховатой поверхностью нефрактального типа: теоретическое описание, численное моделирование, эксперимент".

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, списка обозначений, четырех глав основного текста, выводов, списка использованных источников (205 наим.) и четырех приложений. Работа изложена на 188 страницах, содержит 27 рисунков и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, очерчены цели и задачи, а также сформулированы основные результаты, выносимые на защиту.

**В первой главе** проанализированы представленные в литературе результаты исследования роли твердофазной взаимодиффузии при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов, влияния шероховатости поверхности твердого электрода на массоперенос, а также описаны принципы теоретического моделирования эффекта микрошероховатости в электрохимии.

**Во второй главе** в рамках различных теоретических моделей потенциостатического (табл. 1) и гальваностатического (табл. 2) СР А,В-сплава (А - электрохимически отрицательный компонент) поставлен и решен ряд нестационарных диффузионных задач, поэтапно учитывающих основные факторы процесса.

Таблица 1

Модели потенциостатического селективного растворения гомогенного А,В-сплава. Обозначения. "-" - фактор не принимается во внимание; "+" - учтен точно; "Ф" - приближенно (на основе асимптотического анализа результатов более простых моделей)

Фактор	Модель							
	Г	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Твердофазная адсорбция	-	+	+	+	+	+	+	+
Шероховатость поверхности	-	-	+	-	-	⊕	-	⊕
Смешанная кинетика	-	-	-	+	⊕	⊕	⊕	⊕
Смещение межфазной границы	-	-	-	-	+	+	+	+
Релаксация вакансионной подсистемы	-	-	-	-	-	-	+	+

Таблица 2

Модели гальваностатического селективного растворения гомогенного А,В-сплава

Фактор	Модель					
	Г"	II"	III"	IV"	V"	VI"
Шероховатость поверхности	-	+	-	⊕	-	⊕
Смещение межфазной границы	-	-	+	+	+	+
Релаксация вакансионной подсистемы	-	-	-	-	+	+

Решения задач получены в форме модифицированных уравнений Коттреля и Сауда, описывающих зависимость силы парциального тока растворения  $I_A$  (в условиях обратимости ионизации компонента А) и перенапряжения  $\eta$  (для обратимой и необратимой стадии перехода заряда) от времени  $t$ . В рамках наиболее общих моделей VIII' ( $\eta = \text{const}$ ) и VI'' ( $I_A = \text{const}$ ) они принимают следующий вид:

$$I_A(t) = \frac{z_A F \gamma \bar{D}^{1/2}(0) S_g}{V_M t^{1/2}} \theta'(t) \varphi'(t), \quad (1)$$

$$\eta_{\text{обр}}(t) = \text{const} - \frac{2,3RT}{z_A F} \lg \left\{ P^{-1}(t, \tau_A) \left[ \frac{\theta'(\tau_A)}{\theta'(t)} \right]^{1/2} \frac{\varphi'(\tau_A)}{\varphi'(t)} - 1 \right\}, \quad (2)$$

$$\eta_{\text{необр}}(t) = \eta(0) - \frac{2,3RT}{\beta z_A F} \lg \left\{ 1 - P(t, \tau_A) \left[ \frac{\theta'(t)}{\theta'(\tau_A)} \right]^{1/2} \frac{\varphi'(t)}{\varphi'(\tau_A)} \right\}. \quad (3)$$

Для сплавов с объемной атомной долей  $N_A^v \leq 0,7$  функция

$$P(t, \tau_A) = \frac{1 - N_A^v}{N_A^v} \cdot \left\{ \frac{2\gamma'}{\pi^{1/2}} + (\gamma')^2 \left[ \frac{\theta'(t)}{\theta'(\tau_A)} \right]^{1/2} \frac{\varphi'(t)}{\varphi'(\tau_A)} + \frac{4(\gamma')^3}{3\pi^{1/2}} \left[ \frac{\theta'(t)}{\theta'(\tau_A)} \right] \left[ \frac{\varphi'(t)}{\varphi'(\tau_A)} \right]^2 \right\}, \quad (4)$$

а переходное время  $\tau_A$ , отвечающее моменту снижения поверхностной концентрации компонента А практически до нуля, определяется выражением:

$$\tau_A^{1/2} = \frac{z_A F \gamma \bar{D}^{1/2}(0) S_g}{I_A V_M} \frac{f_r}{\varphi'(\tau_A)}. \quad (5)$$

Толщина диффузионной зоны в рамках этих моделей определяется по уравнениям:

$$\delta'(t) = \frac{N_A^s \tilde{D}^{1/2}(0) t^{1/2}}{\gamma'} \quad (6) \quad \delta''(\tau_A) = \frac{N_A^s \tilde{D}^{1/2}(0) \tau_A^{1/2}}{\gamma''} \quad (7)$$

В уравнениях (1)-(7)  $S_g$  – геометрическая площадь электродной поверхности,  $V_M$  – молярный объем сплава,  $\beta$  – анодный коэффициент переноса. Численные параметры  $\gamma'$  и  $\gamma''$  зависят от  $N_A^u$  и отвечают за эффект смещения межфазной границы. При  $N_A^u \ll 1$  таким смещением можно пренебречь, тогда  $\gamma' \approx N_A^s / \pi^{1/2}$  и  $\gamma'' \approx \pi^{1/2} N_A^u / 2$ , а коэффициент взаимодиффузии  $\tilde{D}(0) \approx D_A$  (модели I-IV', I'', II''). Исходная поверхностная концентрация  $N_A^s$  не отличается от  $N_A^u$  только в отсутствие твердофазной адсорбции (модель I). Величина  $\tilde{D}(0) = D_o N_o(0)$  формально отвечает моменту времени  $t = 0$  и зависит от коэффициента диффузии  $D_o$  и исходной концентрации сверхравновесных вакансий  $N_o(0)$ . Функция  $\theta'(t)$  и отношение  $\theta''(t)/\theta''(\tau_A)$  описывают релаксацию вакансионной подсистемы в диффузионной зоне сплава в результате исчезновения моновакансий на стоках конечной мощности. Все они сложным образом зависят от  $\tilde{D}(0)$ ,  $N_o(0)$ , константы образования бивакансий  $k_2$  и среднего времени жизни моновакансий  $\tau_v$  до ассимиляции распределенными дефектами. Уменьшение  $N_o$  приводит к зависимости  $\tilde{D}$  от времени, что может стать причиной искривления экспериментальных хроноамперо- и хронопотенциограмм сплава. В случае же нулевой или бесконечной мощности стоков  $N_o = \text{const}$ , при этом  $\theta'(t) = 1$  и  $\theta''(t)/\theta''(\tau_A) = t/\tau_A$  (модели I-VI', I''-IV'').

Функции  $\phi'$  и  $\phi''$  отражают вклад шероховатости в транзиенты тока и перенапряжения. Выражения

$$\phi'(t) = 1 + (f_r - 1) \exp\left(-M' \frac{D_A t}{\lambda^2}\right), \quad (8)$$

$$\phi''(t) = f_r - (f_r - 1) \exp\left(-M'' \frac{D_A t}{\lambda^2}\right), \quad (9)$$

$$\phi''(\tau_A) = f_r - (f_r - 1) \exp\left(-M'' \frac{D_A \tau_A}{\lambda^2}\right) \quad (10)$$

получены в рамках моделей III' и II'' комбинацией методов возмущений и разделения переменных при решении двумерных диффузионных задач с применением интегрального преобразования Лапласа-Карсона. Проанализированы нефрактальные поверхности ( $f_r \leq 3$ ), характеризующиеся периодическим (синусоидальный, сглаженные пилообразный и трапециидальный профили, система одиночных выступов) или случайным повторением гладких микронеровностей. Значение  $\phi'$  сильно зависит от фактора шероховатости (рис. 1), снижаясь во времени от  $f_r$  до 1. Параметр  $M'$  определяет влияние формы микронеровности на функцию шероховатости, которое оказалось весьма слабым.

В модели III' токовый транзиент шероховатого электрода, представленный в координатах  $I_A - t^{-1/2}$ , критериальных для нестационарной твердофазно-диффузионной кинетики, можно условно разделить на три зоны (рис. 2а).

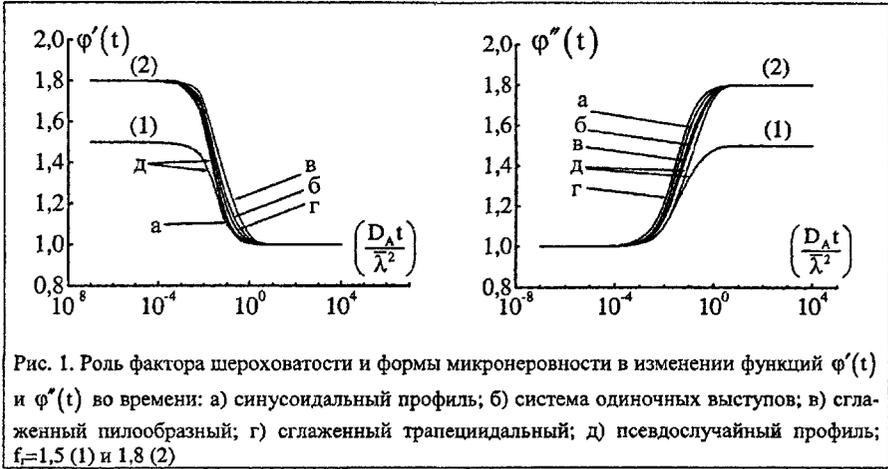


Рис. 1. Роль фактора шероховатости и формы микронеровности в изменении функций  $\varphi'(t)$  и  $\varphi''(t)$  во времени: а) синусоидальный профиль; б) система одиночных выступов; в) сглаженный пилообразный; г) сглаженный трапецидальный; д) псевдослучайный профиль;  $f_r=1,5$  (1) и 1,8 (2)

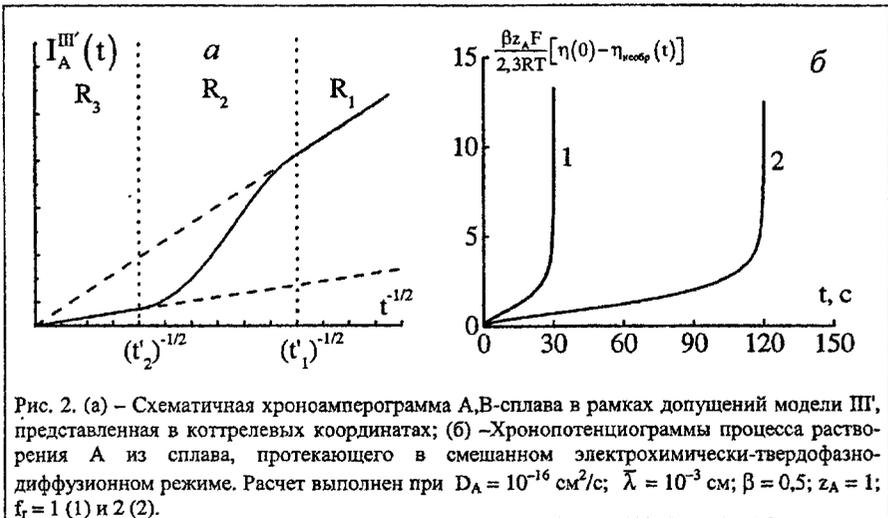


Рис. 2. (а) – Схематичная хроноамперограмма А,В-сплава в рамках допущений модели III, представленная в координатах Коттрелла; (б) – Хронопотенциограммы процесса растворения А из сплава, протекающего в смешанном электрохимически-твердофазно-диффузионном режиме. Расчет выполнен при  $D_A = 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с;  $\bar{\lambda} = 10^{-3}$  см;  $\beta = 0,5$ ;  $z_A = 1$ ;  $f_r = 1$  (1) и 2 (2).

В области  $R_1$  относительно малых времен (при  $t \leq t'_1$ )  $I_A^{\text{III}}(t) \cdot t^{-1/2}$ -кривая полностью совпадает с хроноамперограммой  $I_A^{\text{III}}(t) f_r \cdot t^{-1/2}$ , отвечающей идеально гладкому электроду, площадь поверхности которого равна истинной  $S = S_g f_r$ . В этой области диффузионный фронт толщиной  $\delta(t) \ll \bar{\lambda}$  просто повторяет профиль шероховатой поверхности электрода, и функция шероховатости  $\varphi'(t) = f_r$ . Напротив, в области  $R_3$  (при  $t \geq t'_2$ ) смещение фронта диффузии значительно превосходит среднее расстояние между неровностями, т.е.  $\delta(t) \gg \bar{\lambda}$ . При этом кривая спада тока определяется только геометрической площадью  $S_g$

независимо от степени ее шероховатости; функция  $\varphi'(t)=1$ , поэтому  $I_A^{III}(t)=I_A^{II}(t)$ . Характеристические времена  $t'_1$  и  $t'_2$ , приведенные в табл. 3, с точностью 99% могут быть оценены по формулам:

$$t'_1 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0,99f_r - 1}{f_r - 1}, \quad (11) \quad t'_2 \frac{D_A}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0,01}{f_r - 1}. \quad (12)$$

Таблица 3

Относительные границы изменения функций  $\varphi'$  и  $\varphi''$  во времени

Функция	$f_r$							
	1,5		2,0		2,5		3,0	
	$t_1 \frac{D}{\lambda^2}$	$t_2 \frac{D}{\lambda^2}$						
$\varphi'$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,28	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0,22	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,13	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,08
$\varphi''$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,22	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,18	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,14	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,11

В рамках моделей VI' и VIII' предполагается, что эффекты смещения межфазной границы, релаксации вакансионной подсистемы и шероховатости являются независимыми, а экспериментальная кривая спада тока получена в одном из временных интервалов:  $t \leq t'_1$  или же  $t \geq t'_2$ . В таком асимптотическом приближении функция шероховатости в уравнении (1) примет вид:

$$\varphi'(t) = \begin{cases} f_r, & t \leq t'_1, \\ 1, & t \geq t'_2. \end{cases} \quad (13)$$

В этом случае для расчета  $t'_1$  и  $t'_2$  вместо  $D_A$  необходимо использовать  $\tilde{D}$  (модель VI') или  $\tilde{D}(0)$  (модель VIII').

В модели II' гальваностатического СР зависимость  $\varphi''(t)$  от времени (рис. 1) также показывает наличие промежуточной области (между моментами  $t''_1$  и  $t''_2$ ), в которой функция шероховатости резко изменяется. Если переходное время  $\tau_A < t''_1$ , то обе функции  $\varphi''(t)=1$  и  $\varphi''(\tau_A)=1$ , а параметр  $\tau_{A,II'}^{1/2} = \tau_{A,I'}^{1/2} \cdot f_r$ , т.е. больше, чем на электроде с идеально гладкой поверхностью. При этом имеет место четкое "уширение" хронопотенциограммы, отвечающее росту переходного времени (рис. 2б). При  $\tau_A > t''_2$  функция  $\varphi''(\tau_A) = f_r$ , поэтому значения  $\tau_{A,II'}$  и  $\tau_{A,I'}$  совпадают. В асимптотическом приближении (модели IV' и VI') функции шероховатости определяются соотношениями:

$$\varphi''(t) = \begin{cases} 1, & t \leq t''_1, \\ f_r, & t \geq t''_2; \end{cases} \quad (14) \quad \varphi''(\tau_A) = \begin{cases} 1, & \tau_A \leq t''_1, \\ f_r, & \tau_A \geq t''_2. \end{cases} \quad (15)$$

Как и в случае хроноамперометрии, влияние формы микронеровности на функцию шероховатости весьма невелико (рис. 1). Относительные значения границ области нелинейного изменения функции  $\varphi''(t)$ , оцененные с точностью 99% по формулам:

$$t''_1 \frac{D}{\lambda^2} = -\frac{1}{M''} \cdot \ln \frac{f_r - 1,01}{f_r - 1}, \quad (16) \quad t''_2 \frac{D}{\lambda^2} = -\frac{1}{M''} \cdot \ln \frac{0,01 \cdot f_r}{f_r - 1}, \quad (17)$$

приведены в табл. 3. В качестве  $D$  в формулах (16) и (17) выступают  $D_A$  (модели I' и II'),  $\bar{D}$  (модели III' и IV') или  $\bar{D}(0)$  (модели V' и VI').

Положение переходной зоны во времени, вызванной эффектом шероховатости, главным образом определяется соотношением между коэффициентом диффузии (или взаимодиффузии), средним расстоянием между микронеровностями и фактором шероховатости, причем независимо от режима поляризации (табл. 3). Влияние средней высоты микронеровностей на поток диффузии и поверхностную концентрацию ( $a$  через них на силу тока и переходное время) является опосредствованным и проявляется через фактор шероховатости и, очень слабо, через значения  $M'$  и  $M''$ .

В рамках модели IV' установлены условия, при которых твердофазно-диффузионный режим потенциостатического СР не осложнен влиянием электрохимической (18а) и жидкофазно-диффузионной стадий (18б):

$$\frac{i_0 t^{1/2} \exp\left(\frac{\beta z_A F}{RT} \eta\right) V_M}{z_A F D_A^{1/2} N_A^s} \gg 1; \quad (18a) \quad \frac{D_A^{1/2} N_A^s \exp\left(-\frac{z_A F}{RT} \eta\right)}{V_M D_{A^{z_A^+}}^{1/2} c_{A^{z_A^+}}^v} \ll 1 \quad (18b)$$

Здесь  $i_0$  – плотность тока обмена стадии перехода заряда,  $c_{A^{z_A^+}}^v$  и  $D_{A^{z_A^+}}$  – объемная концентрация и коэффициент жидкофазной диффузии ионов  $A^{z_A^+}$ . Предполагается, что условия (18) соблюдаются в моделях V'-VIII'.

Предложена процедура численной обработки экспериментальных хроноамперо- и хронопотенциограмм А,В-сплава в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса. Ее использование позволяет не только корректно определить значения коэффициентов диффузии  $D_A$ , взаимодиффузии  $\bar{D}$  и  $\bar{D}(0)$ , толщины диффузионной зоны  $\delta$ , концентрации неравновесных вакансий  $N_v(0)$  и параметров мощности стока  $k_2$  и  $\tau_v$ , но и установить относительный вклад каждого из вышеперечисленных факторов СР в значение параметров твердофазной диффузионной зоны, а также оценить степень обратимости стадии разряда/ионизации (при  $I_A = \text{const}$ ) и выявить характер кинетических затруднений на этапе генерации неравновесных вакансий (при  $\eta = \text{const}$ ).

Третья глава посвящена экспериментальной части работы. Исследования выполнены на поликристаллических серебре, меди и сплавах Ag-Au, Zn-Ag, Cu-Au. Сплавление компонентов (Ср 999,9; Зл 999,9; Цн 999,9; Мд 999,9) вели в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления. Длительность гомогенизирующего отжига Ag,Au- и Zn,Ag-сплавов составляла 2 часа, Cu,Au-сплавов – 72 часа. Все полученные сплавы представляли собой статистически разупорядоченные твердые растворы. Образцы армировали в оправу из эпоксидной смолы. Поверхность электродов подвергали зачистке на шлифовальной бумаге и полировке на замше водной (в случае Zn,Ag-сплавов – изопропанольной) суспензией оксида магния. Факторы шероховатости определяли комбинированным адсорбционно-диффузионным методом.

Растворы: 0,1 М  $\text{NaNO}_3 + 0,001$  М  $\text{HNO}_3 + x$  М  $\text{AgNO}_3$ ,  $x = 10^{-4} + 10^{-2}$  (в опытах с серебром и Ag,Au-сплавами); 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 0,001$  М  $\text{HNO}_3$  (хронвольтамперометрия Zn,Ag-сплавов); 1 М  $\text{NaCl} + 0,01$  М  $\text{HCl}$  (анодная хронопо-

тенциометрия Zn,Ag-сміаВОВ); 0,1 М КСl + 0,01 М НСl (для Си,Аи-сплавов) - готовили на бидистилляте из ч. д. а. реактивов и фиксаналов кислот; деаэрировали аргоном не менее двух часов. Эксперименты вели в перемешиваемых растворах. Температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата 1ТЖ-0-03.

При потенциодинамических, потенциостатических и гальваностатических исследованиях изменение и поддержание электродного потенциала или силы поляризующего тока производили с помощью потенциостатов П-5848, П-5827 или компьютеризированного потенциостатического комплекса "IPC-Compact". Потенциалы в работе приведены по ст.в.э.

Для стандартизации поверхности серебра и Ag,Au-сміаВОВ электрод в течение 10 мин выдерживали при катодном потенциале -0,1 В в отсутствие ионов  $Ag^+$  в растворе. Катодная активация Zn,Ag-сміаВОВ проведена при потенциале -1,10 В, исключая возможность ионизации цинка из сплава и обеспечивающем минимальные токи восстановления водорода.

**В четвертой главе** анализируются результаты анодной хроноамперометрии Ag,Au-сплавов ( $N_{Ag}^v = 0,65 + 0,95$ ) и хронопотенциометрии Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов ( $N_{Zn}^v = 0,05 + 0,25$ ;  $N_{Cu}^v = 0,50 + 0,70$ ).

**Система Ag-Au.** Определены критические потенциалы  $E_{кр}$  и критические перенапряжения  $\eta_{кр}$  развития поверхности Ag,Au-сплавов. Обоснован выбор анодных потенциалов  $E < E_{кр}$  и перенапряжений  $\eta < \eta_{кр}$  потенциостатического селективного растворения, соответствующих условию морфологической стабильности поверхностного слоя растворяющихся сплавов.

Обнаружено увеличение парциальной плотности тока растворения серебра из Ag,Au-сплавов с ростом мольной доли Ag в сплаве (при  $\eta = const$  и  $c_{Ag}^v = const$ ) и перенапряжения (при одной и той же объемной концентрации ионов  $Ag^+$  в растворе) (рис. 3), которое в целом согласуется со всеми теоретическими моделями потенциостатического селективного растворения гомогенного А,В-сплава (табл. 1).

Для выяснения роли равновесной твердофазной адсорбции в значении коэффициента диффузии, используя прямолинейные участки  $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -зависимости, рассчитали  $D_{Ag}$  по формуле (1) в приближении  $\theta'(t) = 1$ ,  $f_r = 1$ ,  $\bar{D}(0) = D_{Ag} = const$ , а также  $\gamma' = N_{Ag}^v / \pi^{1/2}$  (модель I) и  $\gamma' = N_{Ag}^s / \pi^{1/2}$  (модель II). Учитывали, что изотерма поверхностного состава зависит от параметра межатомных взаимодействий  $\chi$  и константы твердофазного адсорбционного равновесия  $K^*$ :

$$N_{Ag}^s = N_{Ag}^v \left\{ N_{Ag}^v + K(1 - N_{Ag}^v) \exp \left[ -2\chi \frac{N_{Ag}^v (1 - N_{Ag}^v)(K - 1)}{1 + K(1 - N_{Ag}^v)} \right] \right\}^{-1}. \quad (19)$$

\* Бобринская Е.В. Твердофазная поверхностная адсорбция в системах Ag-Au | F, H<sub>2</sub>O и Ag-Au | ClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O: учет неидеальности твердого раствора / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1102–1106.

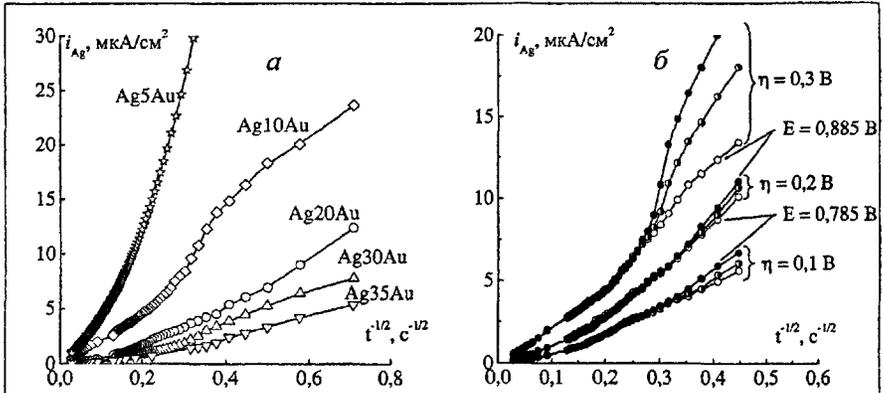


Рис. 3. Анодные хроноамперограммы (а) – Ag,Au-сплавов в 0,1 М NaNO<sub>3</sub> + 0,001 М HNO<sub>3</sub> + 0,001 М AgNO<sub>3</sub> при  $\eta = 0,1$  В; (б) – сплава Ag<sub>20</sub>Au в 0,1 М NaNO<sub>3</sub> + 0,001 М HNO<sub>3</sub> + x М AgNO<sub>3</sub> (x = 10<sup>-4</sup> (○); 10<sup>-3</sup> (●) и 10<sup>-2</sup> (●)) при разных перенапряжениях и потенциалах.

Для системы Ag – Au | NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O) принимали, что  $\chi = 1,41$  (отрицательные отклонения от закона Рауля);  $K = 1,36$  (повышенную поверхностную активность проявляет золото). Установлено, что учет поверхностной сегрегации в Ag<sub>x</sub>Au-сплавах приводит лишь к незначительному повышению  $D_{Ag}$  (табл. 4).

Таблица 4  
Кoeffициенты диффузии  $D_{Ag} \cdot 10^8$  (см<sup>2</sup>/с) (модели I-IV'), взаимодиффузии  $\tilde{D} \cdot 10^{18}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели V' и VI') и  $\bar{D}(0) \cdot 10^{18}$  (см<sup>2</sup>/с) (модели VII' и VIII'), а также концентрация сверхравновесных вакансий  $N_v(0) \cdot 10^4$  в сплавах системы Ag-Au, рассчитанные в рамках различных теоретических моделей твердофазного массопереноса при потенциостатическом СР в предположении: (а) – преобладает сток в бивакансии; (б) – к дефектам структуры

$N_{Ag}^v$	$N_{Ag}^s$	$\eta, \text{В}$	Модель											
			I'	II', IV'	III'	V'	VI'	VII'				VIII'		
								$\tilde{D}(0)$		$N_v(0)$		$\tilde{D}(0)$		$N_v(0)$
								а	б	а	б	а	а	
0,95	0,936	0,1	185	191	60,9	8,07	2,58	11,9	8,65	4,32	3,14	3,79	1,38	
0,90	0,878	0,1	75,1	78,9	23,8	6,66	2,01	6,86	5,62	2,66	2,18	2,07	0,80	
0,80	0,774	0,1	4,40	4,70	1,34	0,79	0,22	2,32	1,74	1,02	0,76	0,66	0,29	
		0,2	20,7	22,1	6,32	3,74	1,07	6,22	4,44	2,72	1,94	1,78	0,78	
		0,3	83,8	89,5	25,6	15,1	4,33	22,6	13,22	9,90	5,79	6,46	2,83	
0,70	0,675	0,1	1,12	1,20	0,34	0,30	0,09	1,00	0,64	0,50	0,32	0,28	0,14	
0,65	0,626	0,1	0,82	0,88	0,24	0,26	0,07	0,68	0,69	0,37	0,37	0,19	0,10	

В критериальных для сугубо диффузионной кинетики (при условии  $D_A = \text{const}$  или  $\tilde{D} = \text{const}$ )  $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -координатах экспериментальные кривые спада тока в целом оказались существенно нелинейными (рис. 3). Основными причинами отклонения от линейности могут быть микрошероховатость по-

верхности электрода, постепенная смена природы контролирующего СР процесса, а также зависимость коэффициента твердофазной взаимодиффузии от времени.

Исходя из условий подготовки электрода к опыту, полагали, что его поверхность характеризуется значением  $\bar{\lambda} \sim 5 \cdot 10^{-4}$  см. Привлекая  $D_{Ag,II}$  и  $D_{Ag,IV}$  (табл. 4) и значения для  $f_r$  сплавов, по уравнениям (11) и (12) были рассчитаны параметры  $t'_1$  и  $t'_2$ , отвечающие границам области нелинейности на  $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -кривой Ag,Au-сплавов, вызванной эффектом шероховатости. Оказалось, что величина  $t'_1$  составляет не менее 1000 ч, что значительно превышает время снятия хроноамперограмм. Кроме того, эффективная толщина диффузионной зоны, рассчитанная по (6) к моменту времени  $t = 1000$  с, независимо от теоретической модели, состава сплава и перенапряжения не превышает 8 нм, что намного меньше  $\bar{\lambda}$ . Таким образом, экспериментальные хроноамперограммы Ag,Au-сплавов получены в зоне  $R_1$  (рис. 2а), но при этом функция шероховатости  $\phi'(t) = f_r$ . Следовательно, при расчете  $D_{Ag,III}$  по формуле (1) вместо геометрической площади  $S_g$  необходимо использовать истинную  $S = S_g f_r$ . Расчет параметров  $t'_1$ ,  $t'_2$  и  $\delta$  с использованием коэффициентов взаимодиффузии  $\bar{D}_{V'}$  и  $\bar{D}_{V'II}(0)$ , найденных численным сопоставлением кривых спада тока с уравнением (1), свидетельствуют о еще более надежном выполнении критериев  $t < t'_1$  и  $\delta < \bar{\lambda}$ .

Наличие ионов  $Ag^+$  в растворе в достаточно заметном количестве, высокие значения плотности тока обмена  $i_0$  для стадии  $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$  и отношения  $D_{Ag^+}/D_{Ag}$  обеспечивают соблюдение условий (18) независимо от перенапряжения, состава сплава или раствора. Соответственно можно считать, что стадия перехода заряда и диффузия ионов не должны влиять на форму хроноамперограмм уже к моменту начала их регистрации, а потому  $D_{Ag,IV} = D_{Ag,II}$ . Об этом же свидетельствует совпадение (начиная с  $\sim 10$  с)  $i_{Ag}, t^{-1/2}$ -кривых, полученных при  $\eta = \text{const}$ , но при разных  $c_{Ag}^v$  (рис. 3б).

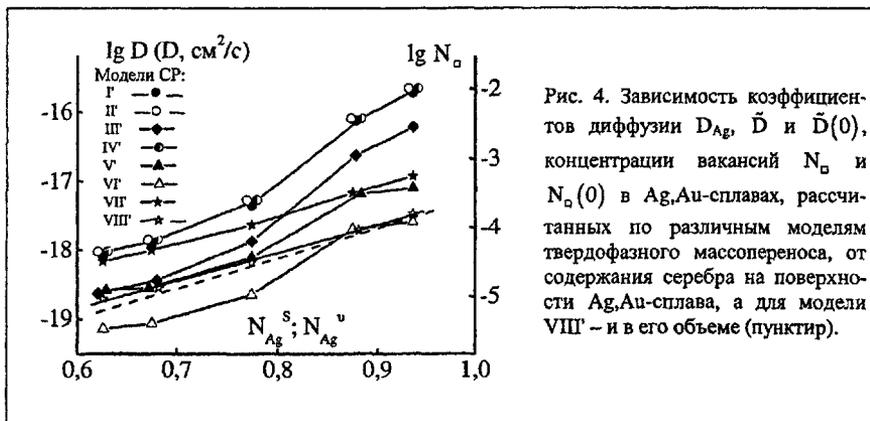
Оценка параметра  $t'_2$  с использованием  $D_{Ag^+} = 5,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, найденного нами методом катодной хроноамперометрии, приводит к значению 0,012 с, при этом толщина жидкофазно-диффузионной зоны уже к моменту времени  $t = 1$  с составляет 0,013 см. Тот факт, что при определении  $D_{Ag}$  надежно соблюдаются условия  $t \gg t'_2$  и  $\delta \gg \bar{\lambda}$ , означает, что катодные хроноамперограммы получены в зоне  $R_3$  (рис. 2а), а потому поправка на фактор шероховатости при расчете жидкофазно-диффузионных параметров, в отличие от твердофазно-диффузионных, не требуется.

Вклад эффекта смещения межфазной границы выявили, рассчитав коэффициент взаимодиффузии  $\bar{D}_{V'}$  по формуле (1) в приближении  $\theta'(t) = 1$ ,  $f_r = 1$  и  $\bar{D}(0) = \bar{D} = \text{const}$ . С ростом  $N_{Ag}^v$  от 65 до 95 ат. % отношение  $D_{Ag,IV}/\bar{D}_{V'}$  увели-

чивается в 8 раз и практически не зависит от анодного перенапряжения (табл. 4). Как и следовало ожидать, массообмен электрохимически отрицательного компонента со средой, приводящий к заметному смещению границы раздела сплав/раствор, играет тем более важную роль при СР сплавов, чем выше концентрация этого компонента.

Совокупность приведенных данных свидетельствует, что наиболее вероятной причиной искривления  $i_{Ag}t^{1/2}$ -зависимостей является замедленное исчезновение сверхравновесных вакансий, образующихся на начальном этапе СР. Модели VII' и VIII' учитывают это обстоятельство для электродов с  $f_r = 1$  и  $f_r > 1$  соответственно. Параметры  $\tilde{D}(0)$  и  $N_{\square}(0)$  (табл. 4), рассчитанные при разных предположениях о природе доминирующего вакансионного стока, в целом мало различаются. Однако  $\tilde{D}(0)$  всегда превышает  $\tilde{D}$  лишь в предположении, что доминирует бивакансионный канал ассимиляции моновакансий. Пересыщение поверхностного слоя Ag,Au-сплавов по вакансиям, характеризуемое величиной  $N_{\square}(0)/N_{\square}^v$  ( $N_{\square}^v \sim 10^{-18}$  – равновесная концентрация вакансий), очень значительно и составляет  $\sim 14$  порядков.

Рост мольной доли серебра в сплаве приводит к увеличению как коэффициентов диффузии  $D_{Ag}$ , так и взаимодиффузии –  $\tilde{D}$  и  $\tilde{D}(0)$  (рис. 4). При этом линейны лишь  $\lg \tilde{D}(0)$ ,  $N_{Ag}^s$  и  $\lg \tilde{D}(0)$ ,  $N_{Ag}^v$ -зависимости в полном согласии с эмпирическим соотношением\*  $\tilde{D} = \sigma_1 \exp(\sigma_2 N_A^v)$ . Для Ag,Au-сплавов рассчитаны значения  $\sigma_1 = 2,39 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/с и  $\sigma_2 = 9,37$ .



С увеличением  $\eta$  значения  $D_{Ag}$ ,  $\tilde{D}$  и  $\tilde{D}(0)$ , а также  $N_{\square}$  и  $\delta$ , найденные с использованием теоретической базы всех рассмотренных моделей, растут (табл. 4). В полулогарифмических координатах зависимость указанных параметров от

\* Боровский И.К. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.К. Боровский [и др.] - М. : Наука, 1973. - 360 с.

анодного перенапряжения процесса СР серебра оказалась линейной. Показательно, что ее наклон практически не зависит от учета твердофазной адсорбции, шероховатости и смещения межфазной границы, но является особенно чувствительным к учету релаксации вакансионной подсистемы (табл. 5).

Таблица 5

Наклоны зависимостей  $\lg D$  и  $\lg N_{\square}$  от перенапряжения, полученные по разным моделям СР Ag, Au-сплавов в растворе 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  + 0,001 М  $\text{HNO}_3$  + 0,001 М  $\text{AgNO}_3$

$N_{\text{Ag}}^0$	$[d \lg D / d \eta]^{-1}, \text{В}; [d \lg N_{\square} / d \eta]^{-1}, \text{В}$		
	Модели I' – IV' ( $D \rightarrow D_{\text{Ag}} = D_{\square} N_{\square}$ )	Модели V' и VI' ( $D \rightarrow \bar{D} = D_{\square} N_{\square}$ )	Модели VII' и VIII' ( $D \rightarrow \bar{D}(0) = D_{\square} N_{\square}(0)$ )
0,80	0,156±0,001	0,155±0,001	0,201±0,006
0,70	0,178±0,001	0,178±0,001	0,203±0,002
0,65	0,166±0,018	0,165±0,018	0,208±0,028

Совпадение кривых спада тока, полученных при условии  $\eta = \text{const}$  в растворах с различной концентрацией ионов  $\text{Ag}^+$  (т.е. при разных электродных потенциалах), а также различие плотности тока растворения Ag из сплавов, наблюдаемое при  $E = \text{const}$  (но при разных  $c_{\text{Ag}}^0$  и  $\eta$ ) (рис. 3б), однозначно свидетельствуют о том, что инжекция сверхравновесных вакансий в Ag, Au-сплав протекает преимущественно по диффузионному каналу. В этом случае их основным источником является не изменение поверхностного натяжения сплава из-за различия между  $E$  и потенциалом нулевого заряда  $E_{q=0}$ , а растворение серебра. Последнее означает, что кинетический параметр  $[d \lg i_{\text{Ag}}(0) / d \eta]^{-1}$  должен совпадать с наклоном  $\lg N_{\square}(0), \eta$ -зависимости. Сравнение теоретического наклона, соответствующего различным режимам растворения Ag из сплава (квазиравновесному - 0,059 В; контролируемому стадией перехода заряда - 0,118 В или поверхностной диффузией ад-атома - 0,236 В) с параметром  $[d \lg N_{\square} / d \eta]^{-1}$  (табл. 5) приводит к выводу, что собственно процесс генерации избыточных вакансий на начальном этапе растворения Ag, Au-сплавов, скорее всего, протекает в смешанном кинетическом режиме, когда скорости стадий перехода заряда и перемещения ад-атомов Ag по поверхности сплава сопоставимы.

Системы Zn-Ag и Cu-Au. По сдвигу анодных поляризационных кривых обесцинкованных Zn, Ag-сплавов относительно кривых компактного серебра определена термодинамическая активность  $a_{\text{Ag}^*}$  структурно разупорядоченного серебра, образующегося на поверхности сплава после селективного растворения. Обнаружено, что  $a_{\text{Ag}^*}$  линейно зависит от концентрации цинка в сплаве и сохраняется практически неизменной в течение длительного времени. Это свидетельствует о существенной заторможенности релаксационных процессов в поверхностном слое Zn, Ag-сплавов.

Переходное время монотонно уменьшается с ростом поляризующего тока как для Zn, Ag-, так и Cu, Au-сплавов. Это согласуется с уравнением (5), по ко-

торому в приближении  $f_r = 1$  были рассчитаны коэффициенты диффузии и взаимодиффузии (табл. 6). Последовательно используя значения  $D_{A,r}$ ,  $\tilde{D}_{IV}$  и  $\tilde{D}_{Vr}(0)$  а также  $f_r$  и  $\bar{\lambda} \sim 5 \cdot 10^{-4}$  см, оценивали величину параметров  $t_1''$  и  $t_2''$  по формулам (16) и (17). Оказалось, что независимо от теоретической модели,  $t_1'' \geq 100$  ч; это намного больше экспериментально найденных значений  $\tau_{zn}$  и  $\tau_{cu}$ , не превышающих 30 и 600 с для Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов соответственно. Толщина диффузионной зоны, достигнутая к моменту  $t = \tau_A$ , не превышает 10 нм. По этой причине коэффициенты диффузии  $D_{A,r}$  и взаимодиффузии  $\tilde{D}_{IV}$  и  $\tilde{D}_{Vr}(0)$  были найдены по формуле (5), в которой функция  $\phi''(\tau_A) = 1$ . Последующий расчет  $t_1''$ ,  $t_2''$  и  $\delta$  с их использованием показал еще более надежное выполнение критериев  $t \ll t_1''$  и  $\delta \ll \bar{\lambda}$ .

Таблица 6  
 Параметры твердофазной диффузионной зоны в Zn,Ag-сплавах в 1 М NaCl + 0,01 М HCl и Cu,Au-сплавах в 0,1 М KCl + 0,01 М HCl, рассчитанные по различным моделям СР

Сплав	$i_A$ , мкА/ см <sup>2</sup>	$D_{A,r} \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{A,r} \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с	$\tilde{D}_{IV} \cdot 10^{16}$ , $\tilde{D}_{Vr}(0) \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с	$\tilde{D}_{IV} \cdot 10^{16}$ , $\tilde{D}_{Vr}(0) \cdot 10^{16}$ , см <sup>2</sup> /с	$N_{A,r}(0) \cdot 10^5$
Zn95Ag	17,4	17,0	6,73	16,6	6,58	50,6
	34,3	52,1	20,6	50,9	20,1	155
Zn75Ag	20,3	7,08	1,58	6,24	1,39	2,18
	33,0	18,8	4,18	16,5	3,69	5,77
Cu50Au	14,5	25,6	8,55	18,9	6,33	0,94
	57,8	68,8	23,0	50,9	17,0	2,52
Cu30Au	14,6	10,4	3,57	6,19	2,12	0,22
	58,5	92,0	31,5	54,6	18,7	1,97

Как и следовало ожидать, вклад смещения межфазной границы оказался более заметным для Cu,Au-сплавов с высоким содержанием электрохимически отрицательного компонента (меди), нежели для Zn,Ag-сплавов на основе электрохимически положительного компонента (серебра). Действительно, для сплавов системы Zn-Ag различие между  $\tilde{D}_{IV}$  и  $D_{A,r}$  не превышает 12%, в то время как для Cu,Au-сплавов оно достигает уже 40%. Отношение  $D_{A,r}/\tilde{D}_{IV}$  растет и по мере увеличения  $N_A^0$  внутри каждой группы сплавов.

Определяющую роль сверхравновесных вакансий при взаимодиффузии в Zn,Ag- и Cu,Au-сплавах подтверждает зависимость параметра Санда диффузионной кинетики  $i_A \tau_A^{1/2}$  от плотности поляризующего тока (рис. 5). Концентрация сверхравновесных вакансий  $N_v(0)$ , генерируемых в начальный период СР, а значит коэффициент взаимодиффузии  $\tilde{D}(0)$  и параметр Санда, определяются величиной  $i_A$ . Действительно,  $N_v(0)$  заметно увеличивается не только при увеличении мольной доли Ag или Au в сплаве, но и с ростом  $i_A$  (табл. 6). При этом для Cu,Au-сплавов концентрация сверхравновесных вакансий намного,

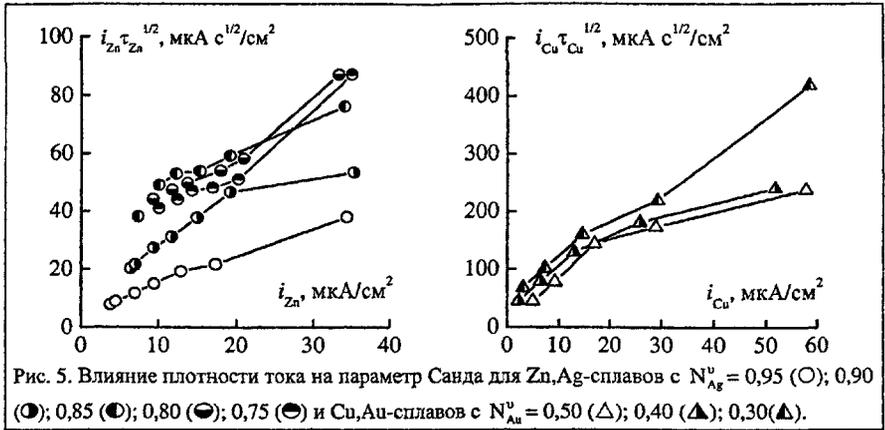


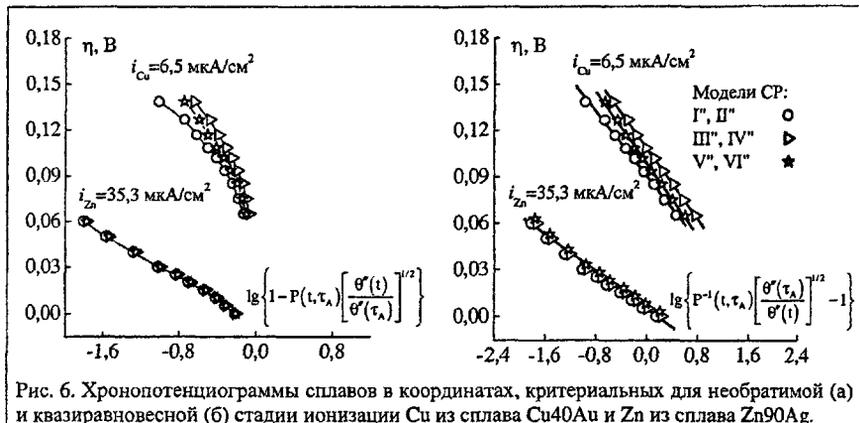
Рис. 5. Влияние плотности тока на параметр Санда для Zn,Ag-сплавов с  $N_{Ag}^v = 0,95$  (○); 0,90 (●); 0,85 (●); 0,80 (●); 0,75 (●) и Cu,Au-сплавов с  $N_{Au}^v = 0,50$  (△); 0,40 (▲); 0,30 (▲).

почти на 17 порядков величины, превышает равновесную  $N_{Ag}^v \sim 10^{-22}$ , хотя для Zn,Ag-сплавов ( $N_{Ag}^v \sim 10^{-7}$ ) пересыщение диффузионной зоны по моновакансиям не столь значительно. Последнее определяет заторможенность релаксации вакансионной подсистемы и постоянно термодинамической активности  $a_{Ag}$  структурно-разупорядоченного серебра на поверхности обесцинкованных Zn,Ag-сплавов.

С целью определения степени обратимости стадии ионизации электроотрицательного компонента из Zn,Ag- и Cu,Au-сплавов анодные хронопотенциограммы были перестроены в соответствующих критериальных координатах, отвечающих теоретическим уравнениям хронопотенциограмм (2) и (3). Полагали, что в уравнениях (3) и (4) отношение  $\phi''(t)/\phi''(\tau_A) = 1$ , так как надежно выполняется условие  $\tau_A \ll t_1^*$ . Отсюда следует, что шероховатость электродной поверхности в принципе не может повлиять на вывод об обратимости стадии перехода заряда при СР сплавов.

Хронопотенциограммы сплавов, перестроенные в предположении о необратимом протекании стадии ионизации меди или цинка, оказались нелинейными в соответствующих критериальных координатах, причем независимо от учета таких факторов СР, как смещение границы сплав/раствор и релаксация вакансионной подсистемы (рис. 6а). Напротив, в координатах, критериальных для обратимой стадии ионизации компонента А, транзиенты перенапряжения исследуемых сплавов вполне удовлетворительно спрямляются (коэффициент корреляции не ниже 0,992) (рис. 6б).

Факт линеаризации кривых, а также наклон спрямленных хронопотенциограмм, равный в среднем 0,030 В (Zn,Ag-смiаВbи) и 0,054 В (Cu,Au-сплавы) свидетельствуют, что в хлоридной среде стадии ионизации Zn и Си из Zn,Ag- и Си,Au-сплавов являются квазиравновесными. Этот вывод инвариантен к выбранной модели твердофазного массопереноса, что физически вполне понятно: кинетика стадии разряда/ионизации и не должна зависеть от морфологии



поверхности, движения границы сплав/раствор, а также более медленных релаксационных процессов.

Количественная оценка времени  $t_{1/2}$ , необходимого для снижения вдвое исходной концентрации моновакансий, с привлечением значений  $k_2$  и  $\tau_*$ , полученных численным сопоставлением хронопотенциограмм с уравнением (2), показывает, что в Cu,Au-сплавах параметр  $t_{1/2} \sim 10^2$  с, а в Zn,Ag-сплавах  $t_{1/2} \sim 10^8$  с, причем ни одно из этих значений не сопоставимо с величиной  $\tau_* \sim 10^5$  с. Так как для Cu,Au-сплавов выполняется условие  $\tau_* \gg t_{1/2}$ , то можно считать, что сток вакансий с исчезновением на дефектах структуры гораздо менее эффективен, чем образование бивакансий. Для Zn,Ag-сплавов ситуация противоположная:  $\tau_* \ll t_{1/2}$ ; следовательно, более заторможенным является уже образование бивакансий. При этом как в Cu,Au-, так и в Zn,Ag-сплавах основные стоки вакансий являются весьма малоэффективными.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита принципы и сформулированы ограничения общего подхода к макрокинетическому описанию процесса селективного анодного растворения гомогенного бинарного сплава, лимитируемого стадией твердофазного массопереноса. Применительно к потенциостатическому и гальваностатическому режиму поляризации поставлен и аналитически решен ряд нестационарных диффузионных задач, поэтапно учитывающих следующие факторы CP сплава:

- равновесную твердофазную адсорбцию компонентов еще до начала растворения;
- шероховатость поверхности электрода ( $f_r \leq 3$ , нефрактальный подход);
- совмещение жидкофазного и твердофазного массопотоков на границе сплав/раствор;



ронеровностями. Эффект шероховатости в "быстрой" жидкостной хроноамперо- и хронопотенциометрии должен быть более заметен, но там он будет осложнен зарядением двойного слоя, что в работе не учитывалось.

5. Подтверждено, что селективное растворение серебра из  $\text{Ag,Au-сплава}$  в  $\text{VOB}$  при временах  $t > 10$  с в водной нитратной среде, содержащей ионы  $\text{Ag}^+$  в концентрации не менее  $10^{-4}$  М, а также меди из  $\text{Cu,Au-сплавов}$  и цинка из  $\text{Zn,Ag-сплавов}$  в водном кисло-хлоридном растворе осуществляется в режиме твердофазной диффузионной кинетики. При этом генерация избыточных вакансий на начальном этапе  $\text{CP Ag,Au-сплава}$  протекает со смешанным кинетическим контролем при сопоставимых скоростях стадий ионизации серебра и поверхностной диффузии его ад-атомов. Стадии ионизации цинка и меди из сплавов  $\text{Zn-Ag}$  и  $\text{Cu-Au}$  являются квазиравновесными при любых потенциалах, отвечающих формированию переходной области на хронопотенциограмме. Данное заключение не зависит от состава сплава, плотности тока и инвариантно к выбору модели твердофазного массопереноса.

6. Установлено, что учет равновесной адсорбции компонентов в поверхностном слое  $\text{Ag,Au-сплава}$  с  $N_{\text{Ag}}^v \geq 0,65$  до начала  $\text{CP}$  приводит лишь к незначительному увеличению коэффициентов диффузии и взаимодиффузии; эффект тем менее заметен, чем выше содержание серебра (электроотрицательного компонента) в объеме сплава. В то же время эффект смещения межфазной границы при  $\text{CP}$  таких сплавов весьма значим при определении диффузионных параметров, в отличие от  $\text{Zn,Ag-сплава}$  с  $N_{\text{Zn}}^v \leq 0,25$ , в которых серебро выступает уже как электроположительный компонент.

7. Обнаружено, что релаксация неравновесной вакансионной подсистемы  $\text{Ag,Au-сплава}$  протекает достаточно медленно, а потому является основной причиной искривления хроноамперограмм, приводящей к необходимости использования численной обработки  $I, \text{M}$  кривых для поиска диффузионных параметров. Стоки вакансий в диффузионной зоне  $\text{Zn,Ag-}$  и  $\text{Cu,Au-сплавов}$  также малоэффективны. Природа доминирующего стока моновакансий в изученных сплавах различна: для системы  $\text{Zn-Ag}$  более вероятной является ассимиляция вакансий распределенными дефектами, тогда как в  $\text{Ag,Au-}$  и  $\text{Cu,Au-сплавов}$  - образование бивакансий.

8. Впервые показано, что при  $\text{CP Ag,Au-сплава}$  концентрация сверхравновесных вакансий, а через нее и коэффициент взаимодиффузии экспоненциально зависят не только от концентрации серебра в сплавах, но и от анодного перенапряжения. Пересыщение диффузионной зоны по вакансиям весьма велико, достигая 14 порядков величины по отношению к  $N_v^0 \sim 10^{-18}$ . Основным источником сверхравновесных вакансий является растворение серебра из сплава, а не изменение поверхностного натяжения сплава при сдвиге электродного потенциала относительно  $E_{q=0}$ . Молярная доля сверхравновесных вакансий, гальваностатически генерируемых в поверхностном слое  $\text{Zn,Ag-}$  и  $\text{Cu,Au-сплавов}$ , также заметно превышает равновесную и, главным образом, определяется парциальным током растворения  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$ . Это служит основной причиной зависимость коэффициента диффузии и толщины диффузионной зоны от плотности поляризующего тока, приводя к невыполнимости критерия Санда в ходе диффузионно-лимитируемого процесса  $\text{CP}$  бинарного сплава.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. **Козаде́ров О.А.** Диффузионная задача хронопотенцио- и хроноамперометрии для электрода с шероховатой поверхностью / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Электрохимия. - 2001. - Т. 37, № 8. - С. 929-934.
2. **Козаде́ров О.А.** Анодное растворение сплавов систем Zn-Ag и Cu-Au / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Известия ТулГУ. Серия "Электрофизикохимические воздействия на материалы". - 2004. - Вып. 5. - С. 124-135.
3. **Козаде́ров О.А.** Хроноамперо- и хронопотенциометрия микрошероховатых электродов / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2003. - Т. 5, № 1. - С. 32-43.
4. **Kozaderov O.A.** Complex adsorption-diffusion method for determination of metals and alloys surface roughness factor / O.A. Kozaderov, E.V. Bobrinskaya, G.E. Scheblykina, A.V. Vvedenskii // Proceedings of 4th Kurt Schwabe corrosion symposium "Mechanisms of corrosion and corrosion prevention". - Espoo (Finland), June 13-17, 2004. -R 129-137.
5. **Kozaderov O.A.** Anodic dissolution of Ag,Au-, Cu,Au- and Ag,Zn-alloys with rough surface under limited capacity of vacancy sinks / O.A. Kozaderov, E.V. Bobrinskaya, A.V. Vvedenskii // Proceedings of European Corrosion Conference "EUROCORR-2004. Long Term Prediction & Modeling of Corrosion". - Nice (France), 12-16 September 2004. - P. 1-8.
6. Введенский А.В. Нестационарное концентрационное поле и токовый транзит у электрода с различной детерминированной микрошероховатостью / А.В. Введенский, **О.А. Козаде́ров** // Труды Международной научно-технической конференции "Современная электротехнология в машиностроении". - Тула, 4-5 июня 2002 г. - Тула, 2002. - С. 27-34.
7. **Kozaderov O.A.** Chronoamperometry- and chronopotentiometry at the electrodes with the surface of "sinusoidally corrugated" kind / O.A. Kozaderov, A.V. Vvedenskii // Abstracts of 7<sup>th</sup> International Frumkin Symposium "Basic electrochemistry for science and technology". - Moscow, 23-28 October 2000. - P. 194.
8. **Козаде́ров О.А.** Хроноамперо- и хронопотенциометрия на твердых электродах: роль микрорельефа поверхности / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Саратов, 23-25 июня 2003 г. - Саратов, 2003. - С. 234.
9. Козаде́ров О.А. Нестационарные электрохимические измерения на микрошероховатых электродах / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 21-26 сентября 2003 г. - Казань, 2003. - Т. 2, С. 414.
10. **Козаде́ров О.А.** Роль микрошероховатости в хроноамперо- и хронопотенциометрии твердых электродов / О.А. Козаде́ров, А.В. Введенский // Материалы X Межрегиональной конференции "Проблемы химии и химической технологии". -Тамбов, 15-17 октября 2003 г.-Тамбов, 2003. - С. 158-160.
11. **Kozaderov O.A.** Current and potential transients of flat rough electrodes with different type of microunevenness / O.A. Kozaderov, E.V. Bobrinskaya, A.V.

- Vvedenskii // Book of Abstracts I of 55<sup>th</sup> Annual Meeting of the ISE "Electrochemistry : from Nanostructures to Power Plants". - Thessaloniki (Greece), 19-24 September 2004. - P. 24.
12. Козадеров О.А. Твердофазная взаимодиффузия при потенциостатическом растворении Ag,Au-сплавов / О.А. Козадеров, О.В. Сажнева, О.В. Королева, А.В. Введенский // Материалы II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2004". - Воронеж, 11-15 октября 2004. - Воронеж, 2004.-С. 88-91.
  13. Бобринская Е.В. Твердофазная взаимодиффузия при гальваностатическом растворении Zn,Ag- и Si,Au-сплавов / Е.В. Бобринская, **О.А. Козадеров**, Т.В. Карташова, А.В. Введенский // Материалы II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2004". - Воронеж, 11-15 октября 2004. - Воронеж, 2004. - С. 91-92.
  14. Козадеров О.А. Транзиенты тока и потенциала на электродах с различной формой микронеровностей / О.А. Козадеров, А.В. Введенский // Материалы II Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2004". - Воронеж, 11-15 октября 2004. - Воронеж, 2004. - С. 92-95.
  15. **Kozaderev** O.A. Solid-state interdiffusion during Zn,Ag- and Ag,Au-alloys selective dissolution : vacancy subsystem relaxation and electrode surface microroughness effects / O.A. Kozaderev, A.V. Vvedenskii // Book of abstracts of 4<sup>th</sup> Baltic Conference on Electrochemistry. - Greifswald (Germany), 13-16 March 2005. - P. 73.

15 MAR 2005

