

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ БИНАРНОГО ГОМОГЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ТВЕРДОФАЗНО-ЖИДКОФАЗНОГО МАССОПЕРЕНОСА

© 2011 О. А. Козадеров, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 09.03.2011 г.

Аннотация. Решена задача анодного, кинетически обратимого, селективного растворения гомогенного металлического А,В-сплава при сопоставимых скоростях массопереноса ионов растворяющегося металла (в жидкой фазе) и атомов А (в твердой фазе) и найдены условия реализации сугубо твердофазного диффузионного транспорта при потенциодинамической ионизации. С применением численного моделирования вольтамперометрического процесса установлена роль скорости сканирования потенциала, состава граничащих фаз и подвижности диффузанта в смешанной кинетике процесса.

Ключевые слова: селективное растворение сплавов, вольтамперометрия, диффузия, сопряженный массоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

Селективное растворение (СР) гомогенных металлических сплавных А,В-систем (твердые растворы, интерметаллиды) при анодной поляризации, как и их избирательная коррозия в агрессивных средах, обусловлены ионизацией и переходом в раствор электролита только электроотрицательного компонента А. Процесс приводит к постепенному обогащению поверхностного слоя твердой фазы электрохимически стабильным металлом В и его насыщению вакансиями, концентрация которых существенно превышает равновесную [1—4]. Очевидно, при замедленном отводе ионов растворяющегося компонента вглубь жидкой фазы вблизи границы раздела возникает градиент ионной концентрации. В итоге в обеих фазах формируются сопряженные диффузионные зоны, и при достаточно высоких токах обмена разряда/ионизации контроль СР быстро переходит к стадии массопереноса.

Нестационарность массопотоков в сплаве и растворе обуславливает использование релаксационных электрохимических методов [5] для изучения диффузионной кинетики избирательного анодного или коррозионного растворения. Действительно, линейаризация экспериментальных хронограмм в соответствующих критериальных координатах позволяет сделать вывод о локализации контролирующего массопереноса и временном интервале, в котором процесс СР лимитируется

диффузией в сплаве или растворе. Кроме того, по тангенсу угла наклона спрямленной нестационарной кинетической кривой нетрудно рассчитать численные значения параметров формирующейся диффузионной зоны, например, коэффициента диффузии D и толщины диффузионной зоны δ .

В то же время применение базовых уравнений электрохимических хроно-методов (хроноамперо-, хронопотенцио- и хроновольтамперометрии), полученных решением простейших задач нестационарной линейной полубесконечной диффузии, не позволяет учесть специфики кинетической ситуации, реализуемой в ходе СР гомогенного сплава. Так, хорошо известные уравнения диффузионной кинетики Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика [5] найдены в предположении, что контролирующая стадия массопереноса локализована в одной из граничащих фаз (сплаве или растворе), а также не принимают во внимание целый ряд особенностей селективного растворения: исходную шероховатость электрода, смещение межфазной границы, твердофазную сегрегацию компонентов сплава и релаксацию неравновесной вакансионной подсистемы. Учет этих факторов процесса наряду с возможностью реализации сопряженного твердофазно-жидкофазного транспорта осуществлен в рамках модифицированных диффузионных задач пока лишь для потенцио- и гальваностатического СР [1, 4, 6, 7].

В то же время теоретическая база потенциодинамического метода, в отличие от хроноамперометрии и хронопотенциометрии, в приложении к процессам избирательного травления гомогенных сплавных систем развита далеко не в полной мере, а потому при установлении кинетических особенностей анодного селективного растворения мощный инструмент вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала практически не используется.

В рамках подхода поэтапного введения в рассмотрение того или иного фактора СР нами получено [8] аналитическое решение нестационарной двумерной задачи твердофазной диффузии при анодном селективном растворении сплава в потенциодинамическом режиме поляризации. Оно учитывает шероховатость поверхности электрода и равновесную твердофазную адсорбцию компонентов. Показано, что вне зависимости от формы микронеровностей и характера их распределения по поверхности, электродная микрошероховатость приводит к дополнительному росту тока на $I, \eta(t)$ -кривых диффузионно-контролируемого процесса СР. Зависимость тока, регистрируемого в момент $t_{\text{макс}}$ достижения пика хроновольтамперограммы $I_{\text{макс}}$, от квадратного корня из скорости развертки потенциала $v^{1/2}$ в общем случае является нелинейной, спрямляясь лишь в случаях, когда $t_{\text{макс}} \leq t_1$ и $t_{\text{макс}} \geq t_2$. Характеристичные времена t_1 и t_2 , отвечающие границам зоны появления искажений на критериальной $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости, определяются соотношением между фактором шероховатости f_s , коэффициентом диффузии, средним расстоянием между микронеровностями λ и скоростью развертки потенциала. Показано [8], что низкие значения D , характерные для СР сплавов системы Ag-Au, обеспечивают настолько малое смещение диффузионного фронта в твердой фазе за время получения $I, \eta(t)$ -зависимостей, что он фактически повторяет микрорельеф электродной поверхности, а потому ток в максимуме хроновольтамперограммы прямо пропорционален f_s .

Применимость полученных в [8] результатов, а также оценка кинетической ситуации в целом с применением вольтамперометрического метода ограничиваются отсутствием четких критериев реализации сугубо твердофазного диффузионного режима селективного растворения. Требуется решение задачи сопряженного диффузионного транспорта при СР гомогенного А,В-сплава в потенциодинамических условиях анодной поляризации, что и составляет **цель настоящей работы**.

РЕШЕНИЕ ДИФFUЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Предположим, что кинетически обратимая ионизация электроотрицательного компонента А из бинарного гомогенного А,В-сплава сопровождается диффузионным массопереносом его атомов из объема твердой фазы к плоской, идеально гладкой межфазной границе сплав/раствор, который осуществляется, как и отвод ионов A^{z+} вглубь жидкой фазы, путем линейной полубесконечной диффузии. Схематично такой процесс можно представить следующим образом:



Пространственно-временной концентрационный профиль атомов А в сплаве $c_A(x; t)$ и ионов в растворе $c_{A^{z+}}(x; t)$ описывается системой дифференциальных уравнений нестационарного диффузионного массопереноса:

$$\frac{\partial c_A(x; t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A(x; t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{A^{z+}}(x; t)}{\partial t} = D_{A^{z+}} \frac{\partial^2 c_{A^{z+}}(x; t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Здесь D_A и $D_{A^{z+}}$ — коэффициенты жидкофазной и твердофазной диффузии соответственно. Примем, что смещением межфазной границы в результате избирательного вытравливания электроотрицательного металла из сплава можно пренебречь, а концентрация вакансий, определяющих значение диффузионной подвижности атомов в сплаве, не меняется во времени. Следовательно, можно положить $D_A = \text{const}$ и $D_{A^{z+}} = \text{const}$.

Согласно начальным условиям

$$c_A(x; t)|_{t=0} = c_A, \quad (3)$$

$$c_{A^{z+}}(x; t)|_{t=0} = c_{A^{z+}} \quad (4)$$

концентрации атомов и ионов в любой точке твердой или жидкой фазы в начальный момент времени $t=0$ принимают соответствующие исходные объемные значения c_A и $c_{A^{z+}}$. С другой стороны, в любой момент времени, но уже при значительном удалении от межфазной границы концентрация диффузанта также равна объемной, что отвечает первому граничному условию задачи:

$$c_A(x; t)|_{x \rightarrow \infty} = c_A, \quad (5)$$

$$c_{A^{z+}}(x; t)|_{x \rightarrow \infty} = c_{A^{z+}}. \quad (6)$$

Второе граничное условие связывает поверхностные концентрации диффузانتов в граничащих фазах и с учетом обратимости стадии переноса заряда представляет собой уравнение Нернста:

$$\frac{c_{A^{z+}}(x;t)|_{x=0}}{c_A(x;t)|_{x=0}} = \frac{c_{A^{z+}}}{c_A} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\right). \quad (7)$$

Здесь $vt = \eta$ — перенапряжение или поляризация процесса. Полагали, что коэффициенты активности диффузантов при поляризации и в обессточенном состоянии близки, а потому активности $a_{A^{z+}}$ и a_A могут быть заменены концентрациями.

Наконец, примем во внимание условие непрерывности массопотока на межфазной границе:

$$D_A \frac{\partial c_A(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_{A^{z+}} \frac{\partial c_{A^{z+}}(x;t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{I(\eta)}{z_A F S_g}, \quad (8)$$

в котором $I(\eta)$ — сила внешнего анодного тока, при избирательном растворении А,В-сплава совпадающая с током ионизации электроотрицательного компонента; S_g — геометрическая площадь электрода.

Систему уравнений (1)—(8) решали методом интегрального преобразования Лапласа-Карсона [9], согласно которому вводится так называемое изображение концентрации:

$$\bar{c}_i(x;p) = p \int_0^\infty c_i(x;t) e^{-pt} dt, \quad (9)$$

где p — комплексный параметр интегрального преобразования. Общему решению диффузионной задачи в пространстве изображений удовлетворяют следующие выражения:

$$\bar{c}_A(x;p) = c_A + A_1 \exp\left(-x \frac{p^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right) + A_2 \exp\left(x \frac{p^{1/2}}{D_A^{1/2}}\right), \quad (10)$$

$$\bar{c}_{A^{z+}}(x;p) = c_{A^{z+}} + B_1 \exp\left(-x \frac{p^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}}\right) + B_2 \exp\left(x \frac{p^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}}\right). \quad (11)$$

Принимая во внимание первые граничные условия (5) и (6), необходимо положить $A_2 = 0$ и $B_2 = 0$, тогда согласно условию непрерывности массопотока (8) будем иметь $B_1 = -\frac{D_A^{1/2}}{D_{A^{z+}}^{1/2}} A_1$. Поиск коэффициента A_1 вели, учитывая второе граничное

условие (7) и используя правило свертки при обратном преобразовании Лапласа-Карсона [9]. В итоге получили уравнения для расчета концентрационных профилей атомов А в сплаве и ионов A^{z+} в растворе при потенциодинамическом анодном селективном растворении А,В-сплава в условиях кинетически обратимой ионизации металла и сопоставимых скоростях диффузионного массопереноса в твердой и жидкой фазах:

$$c_A(x;p) = c_A \left\{ 1 - \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \cdot \frac{z_A F v}{RT} \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \times \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2D_A^{1/2}(t-\tau)^{1/2}}\right] d\tau}{\left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}, \quad (12)$$

$$c_{A^{z+}}(x;p) = c_{A^{z+}} \left\{ 1 + \frac{z_A F v}{RT} \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \times \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2D_A^{1/2}(t-\tau)^{1/2}}\right] d\tau}{\left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}. \quad (13)$$

Зависимость тока от перенапряжения, т.е. уравнение вольтамперограммы получили, используя условие (8) непрерывности массопотока на границе раздела сплав/раствор:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{RT} c_A D_A^{1/2} v^{1/2} S_g \left\{ \left(1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \right) \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \frac{1}{\pi^{1/2}} \times \int_0^{\frac{z_A F}{RT} \eta} \frac{\exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) d\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right)}{\left(\frac{z_A F}{RT} \eta - \frac{z_A F}{RT} v\tau\right)^{1/2} \left[1 + \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \exp\left(\frac{z_A F}{RT} v\tau\right) \right]^2} \right\}. \quad (14)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Асимптотический анализ показывает, что при условии $\frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \rightarrow 0$ вольтамперограмма (14) принимает вид, отвечающий растворению чистого металла А в жидкофазном диффузионном режиме [5]:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2} v^{1/2} \times S_g \exp\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right) \operatorname{erf}\left[\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right)^{1/2}\right]. \quad (15)$$

Напротив, если $\frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}} \gg 1$, то (14) упроща-

ется до выражения, найденного нами ранее [8] для потенциодинамического СР А,В-сплава, контролируемого диффузионным массопереносом в твердой фазе:

$$I_A(\eta) = \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A v^{1/2} S_g \times \exp\left(-\frac{z_A F}{RT} \eta\right) (-i) \operatorname{erf}\left[i\left(\frac{z_A F}{RT} \eta\right)^{1/2}\right], \quad (16)$$

в котором $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица. Очевидно, параметр $\gamma = \frac{c_{A^{z+}} D_{A^{z+}}^{1/2}}{c_A D_A^{1/2}}$ следует считать критерием

реализации кинетической ситуации, когда лимитирующей стадией селективного растворения в условиях обратимости переноса заряда становится диффузионный массоперенос атомов А в сплаве. Ясно, что переходу кинетического контроля процесса к твердофазной диффузии способствует увеличение γ , причиной которого может быть снижение диффузионной подвижности атомов в твердой фазе сплава (например, за счет уменьшения вакансионной дефектности поверхностного слоя) либо существенный рост коэффициента диффузии ионов в растворе, а также повышение ионной концентрации в жидкой фазе или снижение атомной доли металла А в сплаве. Отметим, что аналогичные критерии найдены в [4] при решении диффузионных задач хроноамперо- и хронопотенциометрии селективного растворения однородных бинарных сплавов.

Компьютерное моделирование вольтамперометрического СР, базирующееся на уравнении (14), подтверждает результаты асимптотического анализа. В качестве модельной электродной системы выбран металлический твердый раствор А-В разного состава, контактирующий с водным раствором электролита, содержащим ионы электроотрицательного компонента в концентрации $c_{A^{z+}}$ от 10^{-6} до 10^{-2} моль/дм³. Таким условиям удовлетворяет широкий ряд морфологически устойчивых сплавных систем (например, Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd, Cu-Pd [10]), селективно растворяющихся в растворах соответствующих солей. Коэффициент твердофазной диффузии варьировали в широком интервале 10^{-20} — 10^{-13} см²/с, в то время как диффузионную подвижность ионов в жидкой фазе считали неизменной и равной 10^{-5} см²/с.

Обнаружено, что при относительно низкой концентрации ионов A^{z+} в растворе I, η — кривые, рассчитанные для случаев селективного растворения А,В- сплава и анодного растворения чистого металла в режиме жидкофазной диффузии, совпадают (рис. 1, кривые 1 и 2); максимум тока на них, как и следует из уравнения (15), отсутствует. По мере добавления ионов A^{z+} ток, найденный при $\eta = \text{const}$, увеличивается, однако вольтамперометрический пик выявляется лишь при условии $\gamma > 1$ (рис. 2, кривые 5—8). Отметим, что при варьировании ионной концентрации меняется и перенапряжение $\eta_{\text{макс}}$, отвечающее максимуму тока на I, η -кривой. Действительно, при $1 < \gamma < 100$ снижение $c_{A^{z+}}$ приводит к росту $\eta_{\text{макс}}$, удовлетворяющему, согласно результатам численного регрессионного анализа, уравнению $\frac{z_A F}{RT} \eta_{\text{макс}} = 0,865 + \frac{0,724}{\gamma}$. С другой стороны, повышение $c_{A^{z+}}$ до значений, отвечающих условию $\gamma \geq 100$, обеспечивает уже совпадение кривых, рассчитанных для А,В-сплавов по уравнениям смешанной кинетики (14) и сугубо твердофазной диффузионной кинетики (16) (рис. 1,

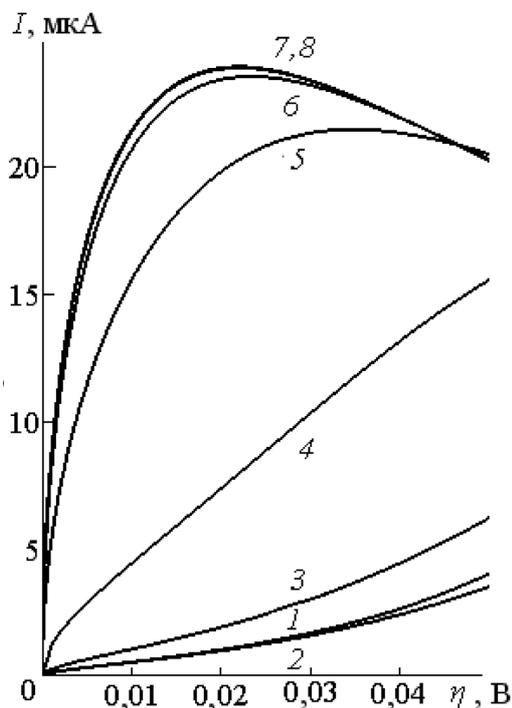


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы ионизации чистого металла А (*I*) и селективного растворения А,В-сплава (2—8), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—7) — по уравнению (14); (8) — по уравнению (16) при разных ионных концентрациях $c_{A^{z+}} = 10^{-6}$ (1, 2); $2 \cdot 10^{-6}$ (3); 10^{-5} (4); 10^{-4} (5); 10^{-3} (6); 10^{-2} (7) моль/дм³ для $z_A = 1$; $T = 298$ К; $v = 0,1$ В/с; $D_{A^{z+}} = 10^{-5}$ см²/с; $D_A = 10^{-17}$ см²/с; $c_A = 65$ моль/дм³

кривые 7 и 8). При этом перенапряжение максимума не зависит от концентрации ионов и равно значению $\eta_{\text{макс}} = 0,865 \frac{RT}{z_A F}$, характерному для контроля со стороны стадии массопереноса.

Таким образом, наличие на вольтамперограмме максимума тока однозначно свидетельствует о значительном вкладе твердофазного массопереноса в кинетику СР А,В-сплава. Если $\gamma < 1$, то такой вклад практически отсутствует; при $1 < \gamma < 100$ он сопоставим с вкладом жидкофазной диффузии; наконец, при $\gamma > 100$ он составляет 100%. Ясно, что величина такого вклада зависит не только от концентрации ионов в растворе, но и от диффузионной подвижности атомов в сплаве и ионов в растворе. Так, если D_A относительно велик, то при $D_{A^{z+}} = \text{const}$ кривые для чистого металла А и А,В — сплава близки (рис. 2, кривые 1—3). Следовательно, при прочих равных условиях легкоплавкие сплавы, характеризующиеся высокими значениями коэффициентов диффузии компонентов, более склонны к СР в режиме замедленного жидкофазного массопереноса. При переходе к тугоплавким сплавам с низкими значениями D_A на расчетной I, η — кривой должен выявляться максимум тока, высота и перенапряжение которого постепенно

уменьшаются по мере снижения D_A (рис. 2, кривые 4 и 5). Очевидно, как и в случае роста $c_{A^{z+}}$, это связано с увеличением параметра γ . По достижении настолько низких D_A , когда $\gamma \geq 100$, контроль полностью переходит к диффузии в твердой фазе сплава, при этом снова $\eta_{\text{макс}} = \text{const}$ (рис. 2, кривые 6 и 7).

Несмотря на то, что критериальный параметр γ зависит и от атомной доли металла А в твердой фазе, состав сплава влияет на кинетическую ситуацию в значительно меньшей степени, нежели $c_{A^{z+}}$ и D_A (рис. 3). Дело в том, что переход кинетического контроля от диффузии в растворе к диффузии в сплаве должен сопровождаться изменением c_A не менее чем в 1000 раз (при постоянстве $c_{A^{z+}}$, $D_{A^{z+}}$ и D_A), так как лишь в таком случае условие $\gamma < 1$ меняется на $\gamma \geq 100$. В принципе, такого значительного изменения c_A можно достичь, используя сплавы на основе А, с одной стороны, и богатые компонентом В — с другой (например, системы А0,1В и А99,9В). Однако очевидно, что такие системы будут представлять собой почти чистые компоненты А и В, и выявить специфику кинетики СР на них вряд ли удастся.

Влияние параметров $c_{A^{z+}}$, D_A и c_A на форму I, η — кривой, максимум тока $I_{\text{макс}}$, перенапряжение максимума $\eta_{\text{макс}}$ и на кинетическую ситуацию в целом

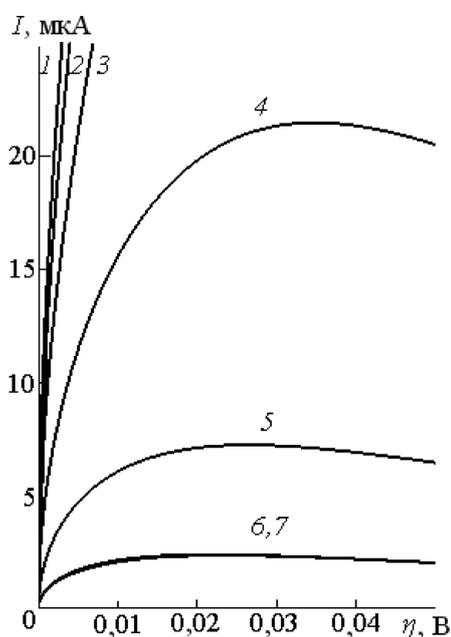


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2—7), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—6) — по уравнению (14); (7) — по уравнению (16) при разных подвижностях атомов в твердой фазе сплава $D_A = 10^{-15}$ (2); 10^{-16} (3); 10^{-17} (4); 10^{-18} (5); 10^{-19} (6, 7) $\text{см}^2/\text{с}$ для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 0,1 \text{ В/с}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $c_A = 65 \text{ моль/дм}^3$; $c_{A^{z+}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

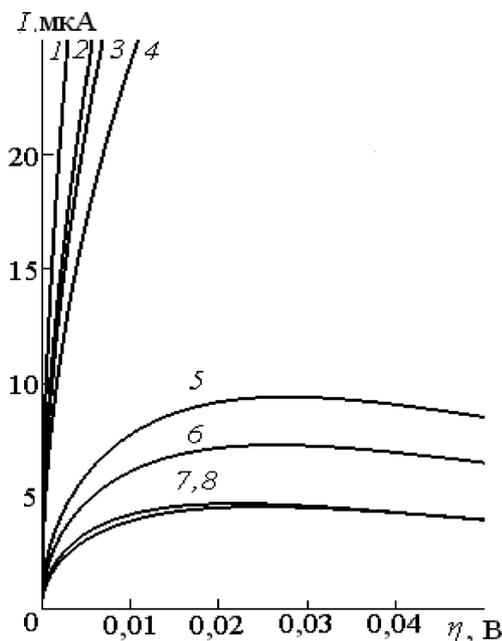


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы чистого металла А (1) и А,В-сплава (2—8), рассчитанные: (1) — по уравнению (15); (2—7) — по уравнению (14); (8) — по уравнению (16) для легкоплавких ($D_A = 10^{-16}$ (2—4) $\text{см}^2/\text{с}$) и тугоплавких ($D_A = 10^{-18}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (5—8) сплавах разного состава $c_A = 85$ (2, 5); 65 (3, 6); 40 (4, 7, 8) моль/дм^3 для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 0,1 \text{ В/с}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $c_{A^{z+}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$

рассмотрено выше при условии постоянства скорости развертки потенциала $v = \text{const}$. В то же время именно $I_{\text{макс}} v^{1/2}$ — зависимость Рендлса-Шевчика является характеристической для потенциодинамического метода. На рис. 4 приведены вольтамперограммы, рассчитанные для случаев $\gamma < 1$, $\gamma \sim 1$ и $\gamma > 1$ при разных скоростях развертки. Видно, что если параметр γ меньше единицы, то пик на I, η -кривой не наблюдается (рис. 4а). Как отмечалось выше, это связано с реализацией жидкофазного диффузионного режима, для которого

характерно отсутствие максимума на вольтамперограмме. При этом сила тока, найденная при $\eta = \text{const}$, увеличивается с ростом скорости развертки. При условии $\gamma \sim 1$, реализуемом при сопоставимых скоростях диффузионного транспорта в растворе и сплаве (рис. 4б), так же, как и при $\gamma \gg 1$ (рис. 4в) на вольтамперограмме А,В-сплава появляется максимум, высота которого увеличивается, а перенапряжение не изменяется с ростом v .

Характеристический параметр $dI_{\text{макс}}/dv^{1/2}$, постоянство которого вкупе с условием $\eta_{\text{макс}} = \text{const}$

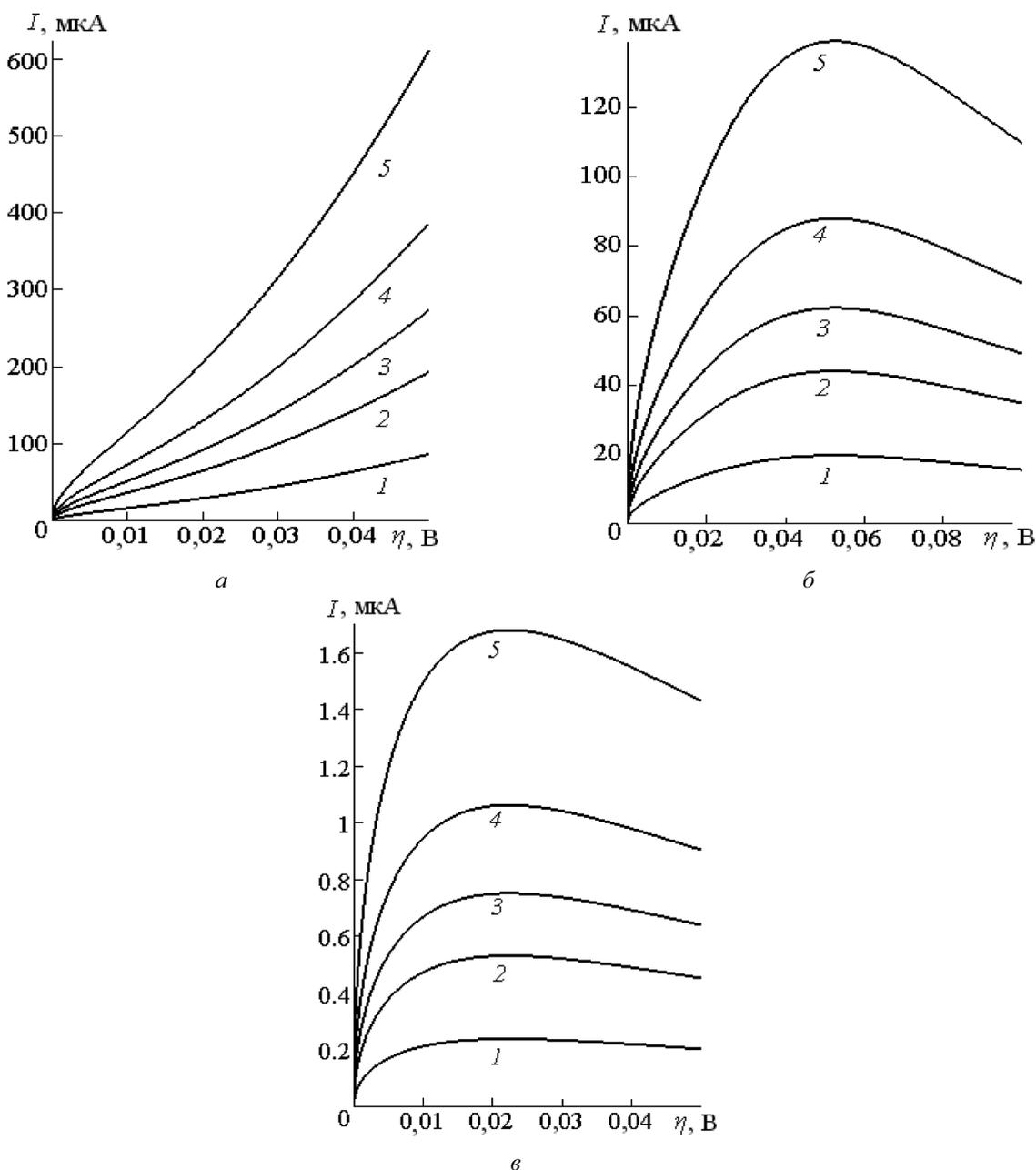


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы селективного растворения А,В-сплава, рассчитанные по (14) при разных скоростях сканирования потенциала $v = 0,01$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3); $0,2$ (4); $0,5$ (5) В/с при $z_A = 1$; $T = 298$ К; $D_{A^{z+}} = 10^{-5}$ см²/с; $c_A = 65$ моль/дм³; $c_{A^{z+}} = 10^{-4}$ моль/дм³; а — $D_A = 10^{-14}$ см²/с; б — $D_A = 10^{-16}$ см²/с; в — $D_A = 10^{-20}$ см²/с

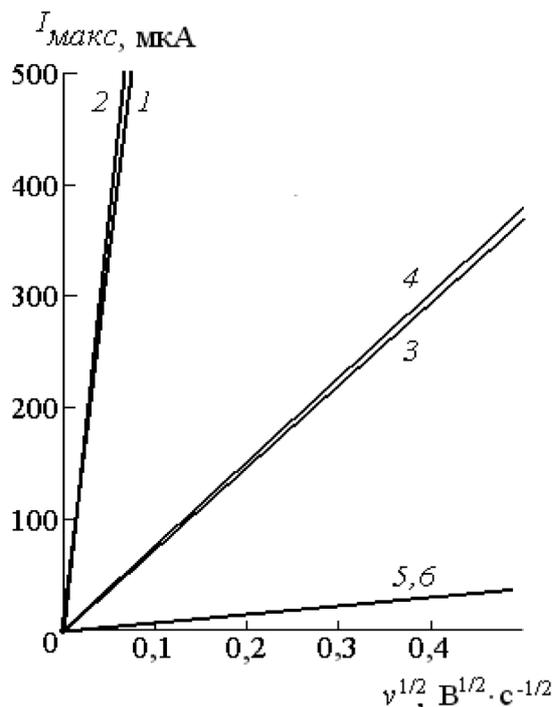


Рис. 5. Зависимость Рендлса — Шевчика для селективного растворения бинарного сплава, рассчитанная по уравнению (17) (1, 3, 5) и по уравнению (18) (2, 4, 6) при разных значениях коэффициента твердофазной диффузии $D_A = 10^{-13}$ (1, 2); 10^{-15} (3, 4); 10^{-17} (5, 6) cm^2/c для $z_A = 1$; $T = 298 \text{ K}$; $D_{A^{z+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$; $c_A = 65 \text{ моль/дм}^3$; $c_{A^{z+}} = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$

свидетельствует о диффузионной природе лимитирующей стадии процесса, после регрессионного анализа для $\gamma > 1$ выражается формулой:

$$\frac{dI_{\text{макс}}}{dv^{1/2}} = 0,611 \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A^{1/2} S_g \frac{1 + \gamma}{1,322 + \gamma}. \quad (17)$$

Как и следовало ожидать, при $\gamma \gg 1$ получаем формулу Рендлса-Шевчика, справедливую в случае, когда лимитирующей стадией процесса СР А,В-сплава является твердофазный диффузионный массоперенос [5]:

$$\frac{dI_{\text{макс}}}{dv^{1/2}} = 0,611 \frac{(z_A F)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} c_A D_A^{1/2} S_g. \quad (18)$$

Действительно, $I_{\text{макс}}, v$ -зависимость, рассчитанная по (17) для $\gamma = 154$ (рис. 5, кривая 5) линейна и в точности совпадает с кривой, найденной по (18) при тех же значениях c_A и D_A . Важно отметить, что уменьшение параметра γ (например, за счет увеличения коэффициента диффузии D_A), означающее рост вклада жидкофазной диффузии в кинетику СР, приводит к росту наклона $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости (рис. 5). Очевидно, при смене лимитирующей ста-

дии, которая сопровождается резким изменением γ , это должно привести к искривлению критериальной зависимости Рендлса — Шевчика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическим решением диффузионной задачи и компьютерным моделированием анодного селективного растворения А,В-сплава при сопоставимых скоростях массопереноса ионов A^{z+} — в жидкой и атомов А — в твердой фазах установлена роль скорости развертки потенциала, состава коррозионной среды и сплавной системы, а также подвижности диффузанта в смешанной диффузионной кинетике процесса. Найдено, что о степени контроля со стороны стадии твердофазной диффузии можно судить по следующим критериям: на анодной вольтамперограмме выявляется максимум тока, высота которого прямо пропорциональна квадратному корню из скорости развертки потенциала; наклон $I_{\text{макс}}, v^{1/2}$ -зависимости уменьшается с ростом концентрации ионов в растворе и при снижении атомной доли компонента А в сплаве, при этом возрастает и относительный вклад твердофазного массопереноса в кинетику процесса СР; перенапряжение максимума на I, η -кривой сдвигается в положительную сторону при добавлении ионов A^{z+} в раствор, при этом усиливается контроль со стороны жидкофазной диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W., Wagner C.J. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
2. Holliday J. E., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 470.
3. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., Bockris J. O'M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 1. P. 17.
4. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
5. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
6. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стороженко В. Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459.
7. Козадеров О. А., Введенский А. В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 234.
8. Козадеров О. А., Лозовский В. В., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 359.
9. Диткин В. А., Прудников А. П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высш. шк., 1965. 466 с.
10. Стороженко В. Н. Роль неравновесной вакансионной подсистемы при анодном растворении сплавов систем Cu-Pd, Cu-Au, Ag-Pd и Ag-Au: дисс. канд. хим. наук. Воронеж, 1993. 242 с.

Козадеров Олег Александрович — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

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

Vvedenskii Alexander V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru