

## ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА С ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2014 О. А. Козадеров, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,  
394006 Воронеж, Россия  
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2014 г.

**Аннотация.** Численным решением нестационарной диффузионной задачи селективного растворения бинарного гомогенного сплава в потенциостатическом режиме анодной поляризации рассчитаны пространственно-временные профили диффузанта и получено обобщенное выражение для хроноамперограммы сплава в зависимости от функции шероховатости его поверхности. Функция шероховатости нелинейно меняется во времени; положение границ области ее транзитного изменения определяется, главным образом, соотношением толщины диффузионной зоны и среднего размера неровностей поверхности. Результаты численного анализа удовлетворительно коррелируют с аналитическим решением аналогичной задачи.

**Ключевые слова:** селективное растворение, гомогенный сплав, диффузионная кинетика, шероховатость поверхности, численное моделирование, конечно-элементный анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Селективное растворение (СР) характерно для гомогенных  $A, B$ -систем (твердых растворов и интерметаллидов), компоненты которых существенно различаются по величине стандартных электродных потенциалов [1—3]. В ходе коррозии или анодной реакции ионизируется и переходит в раствор преимущественно электроотрицательный металл ( $A$ ), в то время как более благородный ( $B$ ) остается электрохимически стабильным. Процесс зачастую лимитируется твердофазной взаимодиффузией атомов  $A$  и  $B$  в сплаве [3—13] либо массопереносом ионов  $A^{n+}$  в растворе электролита [14, 15]; не исключено и сочетание диффузионных потоков в обеих фазах [16].

Для выявления режима диффузионной кинетики, а также для установления параметров образующейся в сплаве или растворе диффузионной зоны обычно используются нестационарные электрохимические методы [17—22]. Так, хроноамперометрическое определение параметров диффузионных зон, возникающих у границы раздела сплав /

раствор, базируется на использовании уравнения Коттреля [23, 24]:

$$I_A^{Flat}(t) = \frac{nFc_{v,i}D_i^{1/2}S_g\theta(\eta)}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \quad (1)$$

в котором

$$\theta(\eta) = \begin{cases} \left(1 - e^{-\frac{nF}{RT}\eta}\right), & i = A, \\ \left(e^{\frac{nF}{RT}\eta} - 1\right), & i = A^{n+}, \end{cases} \quad (1a)$$

$c_{v,i}$  — объемная концентрация диффузанта (атомов в сплаве или ионов в растворе),  $D_i$  — его коэффициент диффузии,  $n$  — число электронов,  $F$  — число Фарадея,  $\eta$  — перенапряжение,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $t$  — время. Уравнение (1) описывает транзит парциального тока процесса СР  $A, B$ -сплава в потенциостатических ( $\eta = const$ ) условиях анодной поляризации, когда  $\eta > 0$ . Оно получено для идеально гладкого плоского электрода, при этом сила тока  $I_A$

пропорциональна геометрической площади поверхности раздела сплав/электролит  $S_g$  [23].

На практике, однако, нестационарные электрохимические измерения чаще проводят на твердых электродах, характеризуемых заметной шероховатостью поверхности. Для них наряду с геометрической определяют истинную площадь  $S$ , которая рассчитывается суммированием площадей всех имеющихся на поверхности выступов и впадин, исключая неровности атомного уровня [23]. Для любых твердых металлических электродов, включая сплавы, величина  $S$  всегда больше  $S_g$ ; их отношение называется фактором шероховатости поверхности  $f_r = S/S_g$  [25, 26].

Если процесс СР лимитируется какой-либо гетерогенной недиффузионной стадией (например, переноса заряда), то получение любых удельных, нормированных на единицу истинной площади поверхности кинетических параметров (в частности, плотности тока) сводится к их делению на  $S$ . Гораздо более серьезная ситуация возникает, если процесс контролируется диффузионным массопереносом вблизи шероховатой границы раздела в сплаве, растворе или же в обеих фазах одновременно. Возникает необходимость предварительного установления полного пространственно-временного концентрационного поля диффузанта у шероховатой границы раздела.

Эффект электродной шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемого процесса СР бинарного сплава теоретически изучался, главным образом, с привлечением аналитических методов решения соответствующих дифференциальных уравнений [12, 27—29]. Так, для нефрактальных электродных поверхностей с различным детерминированным профилем получено модифицированное уравнение Коттреля, позволяющее количественно учесть вклад шероховатости в общую скорость потенциостатического процесса:

$$I_A^{Rough}(t) = I_A^{Flat}(t) \cdot \varphi'(f_r, t). \quad (2)$$

Функция шероховатости<sup>1</sup>:

$$\varphi'(f_r, t) = 1 + (f_r - 1) e^{-M' \frac{D t}{\lambda^2}} = \begin{cases} f_r, & t \leq t_1, \\ 1, & t \geq t_2, \end{cases} \quad (3)$$

<sup>1</sup> Обозначение функции шероховатости приведено в соответствии с [28, 29].

найденная по отношению диффузионных потоков по нормали к шероховатому и идеально гладкому электродам, нелинейно зависит от времени, постепенно изменяясь от  $f_r$  до 1. Положение границ зоны ее нелинейного изменения ( $t_1$  и  $t_2$ ) определяется значениями коэффициента диффузии  $D_i$  и среднего расстояния между соседними микронеровностями  $\lambda$ . Параметр  $M'$  определяет влияние формы микронеровности на функцию шероховатости, которое оказалось весьма слабым [28, 29].

Соотношения (2) и (3) получены аналитическими методами возмущений и разделения переменных для сравнительно гладких поверхностей с относительно малым фактором шероховатости  $f_r \leq 2$ , причем в рамках целого ряда допущений, включая пренебрежение остатками бесконечных рядов, приближенную аппроксимацию специальных функций и искусственное сшивание решений, полученных независимыми методами. Как следствие, их применимость к реальным электрохимическим системам весьма ограничена и требует дополнительного теоретического обоснования.

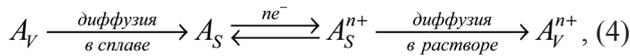
Использование численных методов решения дифференциальных уравнений позволяет не только избежать указанных допущений, но и установить пределы применимости результатов аналитического подхода к установлению роли эффекта шероховатости в кинетике СР, контролируемого твердофазным или жидкофазным диффузионным массопереносом. В данной работе для решения соответствующей диффузионной задачи используется метод конечных элементов [30], суть которого сводится к замене реального пространственно-временного концентрационного континуума его дискретной, геометрически ограниченной моделью и к аппроксимации дифференциального уравнения, описывающего нестационарный массоперенос, системой алгебраических уравнений.

Задачи работы:

- численный конечно-элементный расчет концентрационного поля диффузанта вблизи поверхности раздела  $A, B$ -сплав/раствор, характеризуемой детерминированной 2D-шероховатостью нефрактального типа;
- анализ потенциостатического транзientа парциального анодного тока по электроотрицательному компоненту  $A$  в условиях электрохимической обратимости стадии его ионизации и постоянства фактора шероховатости поверхности в ходе эксперимента.

### ПОСТАНОВКА ДИФФУЗИОННОЙ ЗАДАЧИ

Предположим, что анодный брутто-процесс с участием гомогенного  $A$ ,  $B$ -сплава может быть описан следующей схемой:



включающей последовательные стадии твердофазной диффузии, ионизации и жидкофазного транспорта с участием атомов или ионов электроотрицательного компонента. Если стадия переноса заряда кинетически обратима и квазиравновесна, то селективное растворение  $A$ ,  $B$ -сплава лимитируется нестационарным массопереносом в одной из контактирующих фаз: сплаве или растворе электролита<sup>2</sup>, а пространственно-временной концентрационный профиль  $c_i(x, y, z, t)$  математически описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial c_i(x, y, z, t)}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 c_i(x, y, z, t) \quad (5)$$

с начальным и граничным условиями:

$$c_i(x, y, z, t)|_{t=0} = c_{v,i}, \quad (6)$$

$$c_i(x, y, z, t)|_{z \rightarrow \infty} = c_{v,i}. \quad (7)$$

Здесь  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  — оператор Лапласа;

$i = A$  или  $A^{n+}$ ;  $x$  и  $y$  — латеральные координаты; ось  $z$  направлена внутрь фазы, в которой сосредоточен диффузионный массоперенос, контролирующий процесс СР в целом. Предполагаем, что  $D_i = const$ ; в случае твердофазно-диффузионного контроля данное условие справедливо, если пренебречь смещением межфазной границы в результате избирательного вытравливания электроотрицательного металла из сплава, т. е. фактически эффектом Киркендалла [31], а концентрацию вакансий, определяющих значение диффузионной подвижности атомов в сплаве, считать постоянной. Кроме того, принимаем, что анодный процесс не осложнен оксидо- и солеобразованием и не сопро-

вождается комплексообразованием с участием ионов растворяющегося металла в растворе электролита.

В потенциостатических условиях анодной поляризации перенапряжение процесса (4)  $\eta = const$ , и в соответствии с уравнением Нернста поверхностная концентрация диффузанта принимает постоянное значение:

$$c_{s,i} = c_{v,i} \cdot e^{\mp \frac{nF}{RT} \eta} = const. \quad (8)$$

Здесь знаки « $\leftarrow$ » и « $\rightarrow$ » отвечают твердофазному и жидкофазному режимам диффузионного контроля соответственно.

При численном решении диффузионной задачи предполагали, что фактор шероховатости не меняется в течение всего периода СР сплава, т. е. эволюционного развития поверхности не происходит. Диапазон выбранных значений  $f_r \leq 5$  отвечает состоянию поверхности твердого сплавного электрода после стандартной процедуры подготовки к электрохимическому эксперименту, обычно включающей механическую зачистку на наждачной бумаге и полировку на замше с суспензией оксида магния [28, 32].

Следуя [28, 29], модельные поверхностные профили математически описывали соответствующими гармоническими функциями  $\xi(x)$ :

– синусоидальный

$$\xi(x) = \bar{\varepsilon} \cdot \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{\bar{\lambda}}\right) \right]; \quad (9a)$$

– система одиночных выступов

$$\xi(x) = \bar{\varepsilon} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{(x - m\bar{\lambda} - \frac{\bar{\lambda}}{2})^2}{a^2}}, \quad a \ll \bar{\lambda}; \quad (9b)$$

– сглаженный пилообразный

$$\xi(x) = \bar{\varepsilon} \times \left( 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \cos\left[\frac{(2m+1)2\pi x}{\bar{\lambda}}\right] \times (2m+1)^{-\sigma} \right\} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-\sigma} \right]^{-1} \right), \quad 0 < \sigma < 1; \quad (9b)$$

<sup>2</sup> Возможность реализации смешанно-кинетического контроля в результате сочетания диффузионных потоков в обеих фазах в данной работе не рассматривается.

– сглаженный трапецеидальный

$$\xi(x) = \bar{\varepsilon} \cdot \left[ 1 - \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{(x-m\bar{\lambda})^2}{a^2}} \right], a \ll \bar{\lambda}; \quad (9\Gamma)$$

– случайный

$$\xi(x) = \varepsilon \cdot \left[ 1 - \cos\left(2\pi x / \bar{\lambda}\right) \right]; \quad (9\Delta)$$

$\varepsilon$  — случайная величина.

Четыре из них характеризуются периодическим (по координате  $x$ ) повторением гладких неровностей с средней высотой  $\bar{\varepsilon}$  и средним расстоянием между соседними выступами (впадинами)  $\bar{\lambda}$  (рис. 1); пятая представляет собой случайный профиль с нормальным распределением высот. Очевидно, что для выбранной 2D-геометрии концентрационное поле является пространственно двумерным, а потому  $c_i(x, y, z, t) \equiv c_i(x, z, t)$ .

Транзиент парциального тока анодного растворения  $I_A(t)$  рассчитывали интегрированием локального потока диффузии

$$J_{i,dif}(x, t) = D_i \left. \frac{\partial c_i(x, z, t)}{\partial \bar{n}} \right|_{z=\xi(x)} \quad (\bar{n} \text{ — нормаль}$$

к шероховатой границе раздела) по всей поверхности электрода площадью  $S = \iint_S dS = S_{gf_r}$  в соответствии с выражением:

$$I_A(t) = nF \iint_S J_{i,dif}(x, t) \cdot dS. \quad (10)$$

Численное решение системы уравнений (5) — (8), а также поиск потока  $J_{i,dif}(x, t)$  проведены методом конечных элементов с применением математического пакета *Elmer 7.0*. Общая схема компьютерного расчета включала:

– построение рабочей двумерной области нестационарного диффузионного процесса и ее дискретизацию разбиением на множество малых, но конечных по размерам подобластей (конечных элементов), соединенных между собой узловыми точками;

– учет заданных начального и граничных условий (6)–(8);

– формирование матрицы численных значений концентрации  $c_i(x, z, t)$  и нормального потока диффузанта  $J_{i,dif}(x, t)$  в узловых точках рабочей

области в ходе итерационного решения программно сформированной системы линейных алгебраических уравнений.

Размеры рабочей области, конечных элементов и неровностей межфазной границы выбирали, в том числе, исходя из условий оптимума машинного времени и повышенной плотности узловых точек вблизи шероховатой границы раздела для получения более точного решения.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анодные хроноамперограммы диффузионно-контролируемого процесса (4) получили с использованием формулы (10), интегрируя локальный поток диффузии  $J_{i,dif}(x, t)$  по шероховатой границе раздела; они представлены на рис. 2 в нормированных критериальных коттрелевых координатах.

Оказалось, что  $I_A, t^{-1/2}$ -кривая спада тока может быть условно разделена на три области. В области  $R_1$  кривая полностью совпадает с хроноамперограммой идеально гладкого электрода, площадь поверхности которого равна истинной  $S = S_{gf_r}$ . Данная ситуация отвечает относительно малым

временам, когда  $\frac{\bar{\lambda}}{(D_i t)^{1/2}} \gg 1$ . Напротив, в области

$R_3$ , т. е. при условии  $\frac{\bar{\lambda}}{(D_i t)^{1/2}} \leq 1$  кривая спада тока

определяется только макрогеометрической площадью электрода  $S_g$  независимо от степени ее гладкости или типа микрошероховатости.

Особенностью численного расчета является возможность визуализировать концентрационное поле диффузанта в приповерхностном пространстве фазы в разные моменты процесса СР, отвечающие зонам  $R_1, R_2$  и  $R_3$  (рис. 3). Результаты визуализации позволяют обоснованно интерпретировать формирование диффузионно-контролируемого токового транзиента  $A, B$ -сплава, нелинейного в коттрелевых координатах, с точки зрения соотношения между толщиной диффузионного слоя

$\delta \sim (D_i t)^{1/2}$  и средним латеральным размером неровности поверхности  $\bar{\lambda}$ .

Так, в области  $R_1$  относительно тонкий диффузионный фронт толщиной  $\delta \ll \bar{\lambda}$  полностью повторяет профиль шероховатой поверхности электрода (рис. 3а), именно поэтому сила анодного тока определяется истинной площадью межфазной границы и пропорциональна  $f_r$ .

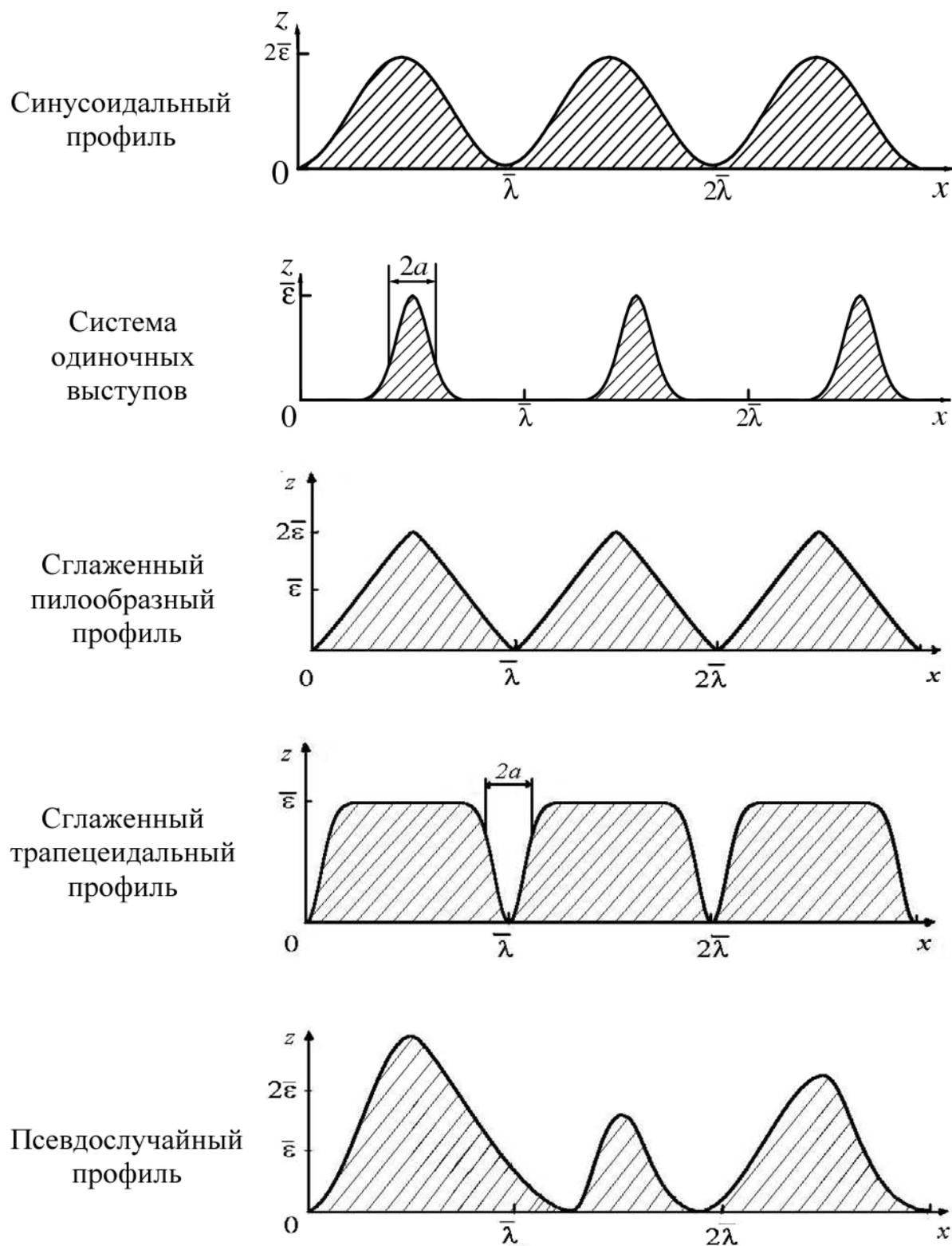
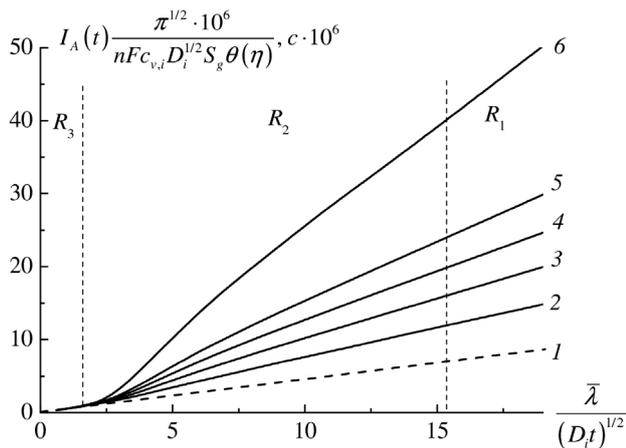


Рис. 1. Фрагменты профилей электродных поверхностей



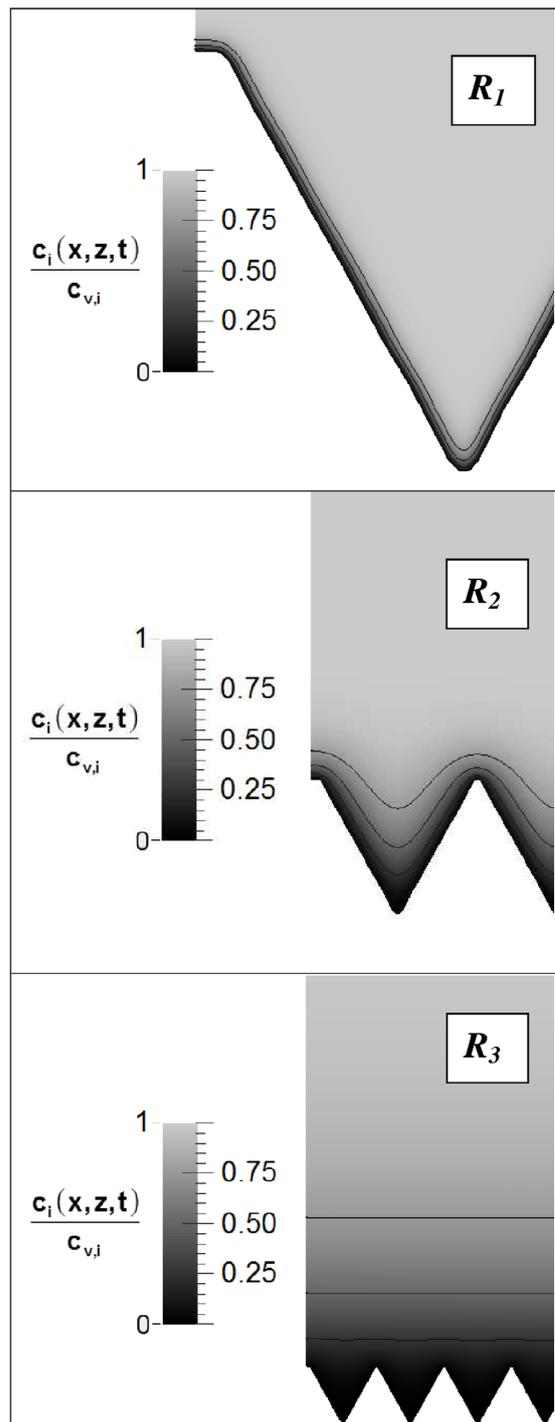
**Рис. 2.** Анодные хроноамперограммы селективного растворения *A, B*-сплава, рассчитанные методом конечных элементов при разных значениях фактора шероховатости  $f_r = 1.0$  (1); 1.5 (2); 2.0 (3); 2.5 (4); 3.0 (5) и 5.0 (6) сглаженной пилообразной поверхности

В области  $R_3$  толщина диффузионной зоны  $\delta \gg \lambda$  настолько превосходит расстояние между неровностями, что фронт оказывается вообще нечувствительным к шероховатости поверхности и становится плоским (рис. 3в). Соответственно сила тока диффузионно-контролируемого процесса анодного селективного растворения теперь зависит только от геометрической площади шероховатого электрода.

Промежуточная область  $R_2$  отвечает ситуации, когда толщина диффузионной зоны сопоставима с размером микронеровностей  $\delta \sim \lambda$  (рис. 3б); при этом амплитуда искривления профиля фронта диффузии постепенно снижается во времени, а поток диффузанта по нормали к поверхности нелинейно зависит от площади межфазной поверхности.

Анализ расчетных результатов, найденных численно для разных значений  $f_r$  и  $D_i$ , показывает, что токи на электродах с шероховатой и идеально гладкой поверхностью, как и в случае аналитического решения, связаны мультипликативным соотношением (2). Результаты численного расчета транзientа функции шероховатости  $\varphi'(f_r, t) = I_A(t) / I_A^{Flat}(t)$  для разных геометрий поверхностного профиля и значений  $f_r$  представлены на рис. 4. Видно, что фактор шероховатости (в отличие от формы микронеровности) сильно влияет на значение  $\varphi'(f_r, t)$ : при относительно малых временах функция шероховатости просто

совпадает с  $f_r$ ; когда же  $(D_i t)^{1/2}$  становится больше  $\lambda$ , функция  $\varphi'(f_r, t) = 1$ .



**Рис. 3.** Концентрационные поля электроотрицательного компонента, формирующиеся в *A, B*-сплаве в ходе СР при разных значениях безразмерного временного параметра  $\frac{\lambda}{(D_i t)^{1/2}} = 19$  ( $R_1$ );  $\frac{\lambda}{(D_i t)^{1/2}} = 1.9$  ( $R_2$ );  $\frac{\lambda}{(D_i t)^{1/2}} = 0.19$  ( $R_3$ ).

Численный расчет выполнен методом конечных элементов на сглаженной пилообразной 2D-гофрированной поверхности при  $f_r = 2.0$ ;  $n = 1$ ;  $T = 298$  К;  $\eta = 0.2$  В. Визуализация расчетных данных осуществлена в пакете *ParaView 4.0.1*

**Таблица 1.** Параметр  $M'$ , найденный на базе численного (числитель) и аналитического [28, 29] (знаменатель) решения диффузионной задачи для разных факторов шероховатости и типов поверхности

Профиль	$f_r$				
	1.5	2.0	2.5	3.0	5.0
Синусоидальный	20/20	19/32	19/54	19/84	19/296
Система одиночных выступов	35/4.3	35/6.0	35/24	35/59	35/363
Сглаженный пилообразный	28/12	28/10	27/13	26/22	26/343
Сглаженный трапецидальный	12/16	11/22	11/42	10/75	10/112
Случайный	10/19	10/34	11/60	12/95	9/337

Данный результат полностью согласуется с выводами аналитического решения, причем транзит функции шероховатости, найденный численно, может быть представлен в форме уравнения (3), найденного ранее в [27, 28] сугубо аналитически. Действительно, нелинейная аппроксимация результатов конечно-элементного расчета транзientа среднего нормального потока электроотрицательного компонента к шероховатой границе раздела сплав/раствор позволила найти значения параметра  $M'$  (табл. 1) с коэффициентом корреляции не менее 0.9991. Очевидно, что времена  $t_1$  и  $t_2$  в формуле (3)

определяют границы переходной нелинейной области  $R_2$  (рис. 2). Соответствующие им безразмерные параметры (табл. 2), отвечающие 1%-му отклонению  $\varphi'(f_r, t)$  от предельных значений, оценивали по формулам, полученным ранее в ходе аналитического решения задачи:

$$t_1 \frac{D_i}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.99 f_r - 1}{f_r - 1}, \quad (11)$$

$$t_2 \frac{D_i}{\lambda^2} = -\frac{1}{M'} \cdot \ln \frac{0.01}{f_r - 1}, \quad (12)$$

**Таблица 2.** Относительные временные границы изменения функции  $\varphi'(f_r, t)$ , найденные по (11) и (12) с использованием значений  $M'$ , усредненных по разным профилям

$f_r$	Параметр	Численное решение	Аналитическое решение
1.5	$t_1 D_i / \bar{\lambda}^2$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
	$t_2 D_i / \bar{\lambda}^2$	0.20	0.20
2	$t_1 D_i / \bar{\lambda}^2$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D_i / \bar{\lambda}^2$	0.24	0.14
3	$t_1 D_i / \bar{\lambda}^2$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
	$t_2 D_i / \bar{\lambda}^2$	0.28	0.06
5	$t_1 D_i / \bar{\lambda}^2$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$
	$t_2 D_i / \bar{\lambda}^2$	0.32	0.02

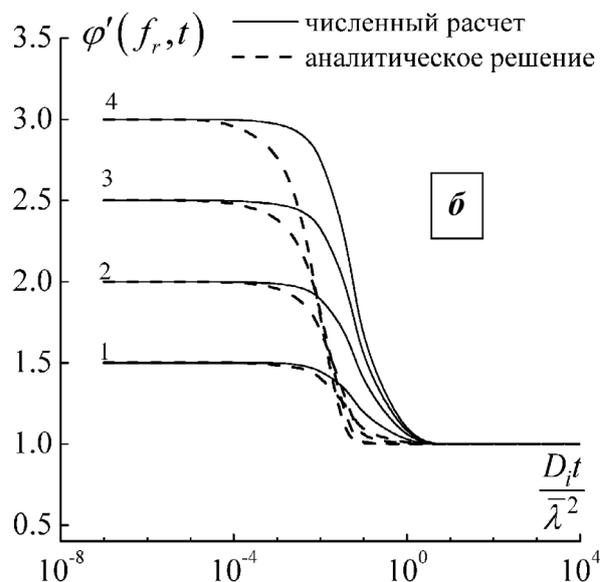
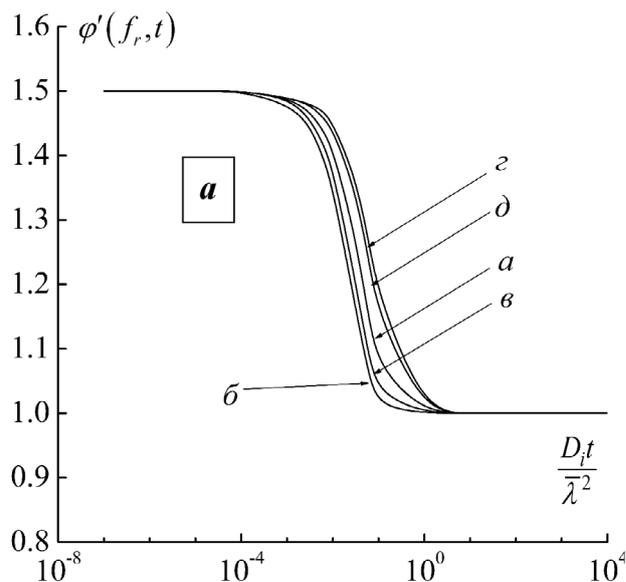
но с использованием  $M'$ , найденных конечно-элементным методом.

Сравнительный анализ показывает, что коэффициент  $M'$ , найденный численно, практически не зависит от фактора шероховатости, в то время как в случае аналитического решения он биномиально меняется с ростом  $f_r$  (табл. 1). Кроме того, значения  $M'$ , найденные разными методами при условии  $f_r = const$ , совпадают лишь для простейшего — синусоидального профиля, причем только для  $f_r \leq 1.5$ . При переходе к иным геометриям, тем более при увеличении фактора шероховатости различие существенно возрастает, достигая более чем десятикратной величины при  $f_r = 5$  (табл. 1). Как следствие, заметно сдвигаются расчетные границы зоны нелинейного изменения функции шероховатости во времени (рис. 4б и табл. 2).

Расхождение аналитического и численного решений, скорее всего, связано с ограничениями используемых в [28, 29] методов возмущений и разделения переменных: они корректны лишь в области малых колебаний поверхностного профиля и пренебрегают многочисленными слагаемыми бесконечных рядов, описывающих концентрационное поле диффузанта. Численное решение таких ограничений лишено, а потому является более корректным, по крайней мере, в исследуемом интервале значений  $f_r$ .

Анализ показывает, что количественный учет эффекта шероховатости электрода требует предварительного выявления диффузионного режима селективного растворения, а также хотя бы приблизительной оценки фактора шероховатости, коэффициента диффузии и среднего расстояния между неровностями. Дело в том, что при неизменном  $f_r$  переходная область  $R_2$  будет проявляться все позже по мере снижения  $D_i$  и (или) увеличения  $\bar{\lambda}$ . Для хроноамперометрии на твердых однородных сплавах это обстоятельство имеет принципиальное значение, если растворение действительно лимитирует диффузия атомов  $A$  в твердой фазе. При значениях  $D_A = 10^{-15} \div 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/с, обычных для твердофазной диффузии в сплавах [3, 10, 11], параметр  $t_1$ , рассчитанный по данным табл. 2, лежит в интервале  $10^4 \div 10^9$  с при  $f_r \sim 2$  и  $\bar{\lambda} \sim 1$  мкм. Следовательно, шероховатость можно учесть простейшим способом, так как функция  $\varphi'(f_r, t)$  в достаточно широком интервале времени, гарантированно превышающем время регистрации кривой спада тока, совпадает с фактором шероховатости.

С другой стороны, значение  $t_1$  сильно зависит и от среднего расстояния между неровностями. Так,



**Рис. 4.** (а) — Зависимость функции шероховатости  $\varphi'(f_r, t)$  при  $f_r = 1.5$  от безразмерного временного параметра для различных 2D-гофрированных профилей: а) синусоидального; б) системы одиночных выступов; в) сглаженного пилообразного; г) сглаженного трапециoidalного; д) случайного. (б) — Роль фактора шероховатости поверхности в изменении функции шероховатости  $\varphi'(f_r, t)$  во времени для электрода с 2D-гофрированной случайной поверхностью:  $f_r = 1.5$  (1); 2.0 (3); 2.5 (3); 3.0 (4). Результаты аналитического решения приведены по [28, 29]

при  $\bar{\lambda} \sim 1$  нм в тех же условиях параметр  $t_1 \sim 10^{-2} \div 10^3$  с, а если к тому же  $D_A$  относительно велик ( $10^{-15} \div 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с), то регистрация всей хроноамперограммы или ее части производится уже

в переходной зоне  $R_2$ , что существенно затрудняет не только учет шероховатости поверхности исследуемого сплава, но и кинетическое описание потенциостатического процесса СР в целом. Если же процесс СР контролируется массопереносом ионов в растворе, то  $D_{A^{n+}} \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а потому диапазон

значений параметра  $t_2$  составляет  $10^{-9} \div 10^{-3} \text{ с}$  при  $f_r \sim 2$  и  $\bar{\lambda} \sim 0.001 \div 1 \text{ мкм}$ . Как следствие, период электрохимических измерений заведомо превышает  $t_2$ , и согласно (3), функция шероховатости  $\varphi'(f_r, t) = 1$ , а потому принимать  $f_r$  во внимание вообще не требуется.

### ВЫВОДЫ

1. Метод конечных элементов позволяет корректно рассчитать дискретное пространственно-временное концентрационное поле диффузанта (атомов или ионов электроотрицательного металла), возникающее вблизи шероховатой границы раздела сплав/раствор в ходе анодного селективного потенциостатического растворения, контролируемого нестационарным диффузионным массопереносом.

2. Результаты численного и аналитического решений диффузионной задачи нестационарного массопереноса в ходе селективного растворения бинарного сплава близки лишь для слабошероховатых поверхностей. Точность конечно-элементного метода не зависит от значения  $f_r$ , а определяется минимальным размером расчетной подобласти вблизи границы раздела сплав/электролит.

3. Численный потенциостатический эксперимент на электроде, характеризующемся детерминированной шероховатостью нефрактального типа ( $f_r \leq 5$ ) выявил четкую корреляцию между формой коттрелевой хроноамперограммы и отношением толщины диффузионной зоны к среднему расстоянию между неровностями. Если массоперенос сосредоточен в относительно тонком приповерхностном слое сплава, то диффузионный поток прямо пропорционален фактору шероховатости. При распространении диффузии вглубь фазы сплава диффузионный фронт сглаживается, при этом вклад эффекта шероховатости в скорость процесса постепенно снижается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг. (проект № 675).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bard A. J., Stratmann M., Frankel G. S. Encyclopedia of electrochemistry: corrosion and oxide films. New York: Wiley-VCH, 2007. 755 p.
2. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. Lausanne: EPFL Press, 2007. 622 p.
3. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
4. Pickering H. W., Wagner C. J. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
5. Holliday I. E., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 470.
6. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 356.
7. Тутукина Н. М., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1989. Т. 24. № 6. С. 920.
8. Пчельников А. П., Маршаков А. И., Лосев В. В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 949.
9. Пчельников А. П. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.
10. Козадеров О. А., Сажнева О. В., Королева О. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 4. С. 360.
11. Козадеров О. А., Бобринская Е. В., Карташова Т. В., Введенский А. В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 5. С. 485.
12. Козадеров О. А., Лозовский В. В., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 359.
13. Козадеров О. А., Введенский А. В. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 1. С. 5.
14. Лосев В. В., Пчельников А. П., Маршаков А. И. // Итоги науки и техники. Т. 21. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1984. С. 77.
15. Маршаков А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 325.
16. Козадеров О. А., Введенский А. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 661.
17. Oldham K. B., Raleigh D. O. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 252.
18. Pchel'nikov A. P., Sitnikov A. D., Marshakov I. K., Losev V. V. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. № 5. P. 591.
19. Lantelme F., Belaidonni S. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. № 9. P. 1225.
20. Polunin A. V., Pchel'nikov A. P., Losev V. V., Marshakov I. K. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 4. P. 467.
21. Lantelme F., Chemla M. // Zeitschrift für Naturforschung A. 1983. V. 38. P. 106.
22. Vvedenskij A. V., Marshakov I. K., Stol'nikov O. F., Bobrinskaya E. V. // Protection of Metals. 1991. V. 27. № 3. P. 388.

23. *Bard A. J., Faulkner L. R.* Electrochemical methods. Fundamentals and applications. New York: Wiley, 2001. 833 p.
24. *Galus Z.* Fundamentals of electrochemical analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1991. 520 p.
25. *McNaught A.D., Wilkinson A.* Compendium of chemical terminology. New York: Blackwell Science, 1997. 464 p.
26. *Trasatti S., Petrii O. A.* // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. № 5. P. 711.
27. *Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V.* // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. № 8. С. 798.
28. *Козадеров О. А.* Твердофазная диффузия при анодном селективном растворении сплавов систем Ag-Au, Zn-Ag и Cu-Au: дисс. канд. хим. наук. Воронеж, 2005. 188 с.
29. *Козадеров О. А., Введенский А. В.* // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 234.
30. *Галлагер Р.* Метод конечных элементов: основы. М.: Мир, 1984. 428 с.
31. *Бокштейн Б. С., Конецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Metallurgia, 1986. 224 с.
32. Физическое металловедение. Вып. 2: Фазовые превращения. Металлография / Под ред. Р. У. Кана. 1968. 490 с.

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

*Kozaderov Oleg A.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chair of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Введенский Александр Викторович* — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Vvedenskii Alexander V.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Physical Chemistry Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru