

УДК 541.138:620.197.3

## КООПЕРАТИВНЫЕ МОДЕЛИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 1992 г. *Халдеев Г.В., Камелин В.В.*

Обобщены и проанализированы результаты новых подходов к проблеме растворения металлических кристаллов в электролитах. Анализ базируется на рассмотрении границы раздела металл/электролит как системы двух сопряженных структурно-организованных конденсированных фаз, в которых развиваются кооперативные процессы возбуждения. Акты возбуждения (давления) растворения рассматриваются в терминах локального инициирования (ингибиования) приповерхностных линейно-протяженных дефектов структуры кристаллов. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие выдвинутые представления.

Библиография — 63 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	1623
II. Кинематические теории растворения .....	1626
III. Растворение в виде мономолекулярной ступени .....	1627
IV. Полосковые ступени растворения .....	1634
V. Солитонные модели растворения .....	1637
VI. Ингибиование продвижения ступеней растворения .....	1644
VII. Заключение .....	1654

### I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизма растворения металлов ( $M$ ) — задача, имеющая много практических приложений (защита от коррозии, цементация, электрохимические технологии и др.). В последние годы предложены новые модели растворения  $M$  [1—3], в которых поверхностные дефекты играют определяющую роль. Кинетика растворения металла зависит от кристаллографических характеристик, определяемых типом грани. Для плоских атомно-гладких сингулярных  $F$ -граней и шероховатых  $S$ - и  $K$ -граней, содержащих поверхностные дефекты — высокоэнергетические адсорбционные центры, предлагаются различные механизмы растворения.

Согласно изинговским и(или) кластерным представлениям, адсорбционные центры поверхности  $M$  образуют структурные элементы, протяженность которых в одном направлении невелика ( $\leq 10a$ , где  $a$  — параметр решетки). Структурный мотив в адсорбционных пленках ингибирующих ПАВ зависит от преобладания на поверхности растворяющегося кристалла граней с определенной ( $hkl$ ). Большой интерес представляет изучение растворения шероховатых  $S$ -граней с линейно-протяженными дефектами поверхности, из которых особым видом являются ступени (Steps, Ledges). В рамках (TSK) TLK-модели террасы (Terrace) плотно упакованы, а протяженные дефекты (ступени) сами имеют высокоактивные центры — кинки (Kinks) — изломы на ступенях (рис. 1).

Возможность появления кинков на ступенях при тепловых флуктуациях была

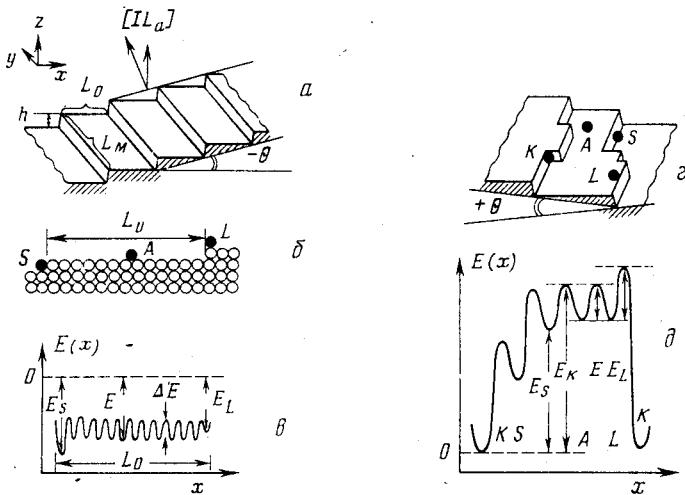


Рис. 1. Энергетическая диаграмма адсорбции частиц на  $S$ -( $a - b$ ) и  $K$ -гранях ( $g, d$ ) кристалла

Показаны энергии связи адчастицы на террасе  $A$  ( $E$ ), на краю ступени  $L$  ( $E_L$ ), в ступени  $S$  ( $E_S$ ), в кинке  $K$  ( $E_K$ ), остальные обозначения в тексте

впервые обоснована Я.И. Френкелем (1945). При нагреве перестроенных поверхностей  $M$  в вакууме образуются моноатомные ступени, меняется шероховатость поверхности ( $r$ ). Образование кинков приводит к резкому росту  $r$ . Важная для оценки коррозии шероховатость ступени, обусловленная образованием кинков ( $r_K$ ), при учете влияния только первой координационной сферы (ближайших соседей) нелинейно зависит от энергии связи  $M-M$  ( $E_{M-M}$ ):

$$r_K = [\sinh(E_{M-M}/2k_B T)]^{-1},$$

где  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

При контакте  $M$  с электролитом на поверхности кристалла возникают нелинейные волновые процессы и генерируются вызывающие шероховатость ступени растворения. Уже для описания растворения на уровне плоскостной ( $2 - D$ )-модели компьютерное моделирование продвижения ступеней растворения ( $\langle IL_a \rangle$ ) ( $L_a$  — шаг решетки,  $I$  — количество шагов) на кубической грани кристалла Косселя [4] с учетом взаимодействия лишь ближайших соседей показывает, что процесс растворения не сводится к актам ионизации металла из определенных активных центров. Моделирование растворения и роста кристаллов основывается на представлениях, изложенных Гилмером [5]. Стало очевидным, что при высокой шероховатости (малом значении фактора Джексона—Темкина  $E_{M-M} / 2k_B T$ ) обратный растворению процесс — кристаллизация — идет за счет кооперативного присоединения цепочек атомов, а не за счет последовательного наращивания новой фазы на активном центре.

С термодинамической точки зрения возникновение шероховатости в процессе растворения — результат «борьбы кристалла за выживание». Это казалось бы должно понижать, а затем стабилизировать скорость коррозии. Однако при внешнем воздействии на систему  $M$ /электролит, например при наложении анодного потенциала, деформации кристалла в растворе, введении в электролит активирующих анионов, наводороживании металла, движущиеся по поверхности линейно-протяженные дефекты (волны), обладающие повышенной химической активностью, могут оказать противоположное действие — сделать невозможным затухание процесса коррозии во времени.

Из диаграммы изменения свободной энергии адсорбированного атома для TLK-модели (см. рис. 1) следует, что адсорбированная частица ПАВ, находящаяся в периодическом поле потенциала  $E$  на террасе (позиция  $A$ ), попадает в состояния с повышенной координацией ( $K, S, L$ ). Легкость и прочность адсорбции на кинке (позиция  $K$ ) при малой концентрации ПАВ в растворе ( $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-4} - 10^{-3}$  М) позволяет объяснить многочисленные факты эффективной немонолитной ( $\theta_{\text{ПАВ}} < 1ML$ ) ингибирующей адсорбции.

Ступенчатые поверхности (см. рис. 1, *a*) описываются миллеровскими индексами соответствующих террас и ступеней; например, для ОЦК- и ГЦК-кристаллов: [ $n(110) - (011)$ ], [ $n(110) - (001)$ ], [ $n(111) - (001)$ ] и др. Причем некоторые (магические) вицинальные ступенчатые поверхности существуют стабильно в результате реконструкции ступеней. Ширина ( $L_0$ ) стабилизированной ступени близка целому кратному периоду сверхструктурь [6]. В результате растворения поликристалла его поверхность ограничается такими стабилизованными поверхностями с определенными ( $hkl$ ) граней зерен — это плоскости ОЦК-кристаллов со ступенями [ $n(110) - (001)$ ]. Более рыхлые вицинальные грани [ $n(110) - (0\bar{1}\bar{1})$ ] или [ $n(110) - (011)$ ] обладают повышенной устойчивостью и менее прочно связанными адатомами. Скорость растворения  $M$  во времени при таком сценарии процесса снижается.

Однако несмотря на физическую привлекательность TLK-модели (ионизации  $M$  в ней рассматривается как система последовательных актов перехода ионов  $M$  из решетки в раствор  $M_L^{n+} \rightarrow M_S^{n+}$ ), при высоких (и/или очень малых) скоростях коррозии эта модель не может удовлетворительно описать процесс растворения. Первое ограничение — несогласование характерных времен адсорбции частиц раствора, образующих поверхностный интермедиат, и элементарных актов ионизации  $M$ . Второе ограничение связано с высокими плотностями ( $i_a \geq 10^4$  А · м<sup>-2</sup>) анодных токов электрохимического процесса на дефектах  $K$ -граней; такие высокие локальные скорости не могут сохраняться длительное (> 10 кс) время. Если скорость растворения зависит лишь от локальной концентрации электролита, то при отсутствии диффузионных ограничений должны образовываться только сферические коррозионные язвы. Третье ограничение — при достаточно больших анодных перенапряжениях ( $\eta_a > 0,2$  В) происходит делокализация атомов первых слоев кристаллов, контактирующих с жидкой фазой. Возникает особое структурно-разупорядоченное состояние этого слоя.

Поэтому следует рассмотреть альтернативные механизмы растворения  $M$ , учитывающие кооперативные эффекты ионизации, когда в возбужденное состояние переходят первые приповерхностные слои атомов кристалла. Такого рода резонансное возбуждение создает в приповерхностном слое металлического кристалла квазижидкое (квазикристаллическое) состояние с ближним порядком, характерным для двумерного (2 –  $D$ ) адсорбционного слоя в электролите. На поверхности растворяющегося кристалла возникают волны (концентрационные и деформационные), являющиеся результатом коллективных возбуждений в сопряженных слоях системы  $M$ /электролит. Условия резонансного туннелирования для перемещающихся по поверхности легких халькофильных частиц вблизи протяженных поверхностных дефектов нарушаются, так как усиливается локализация адсорбированных частиц раствора. Поэтому действие ингибитора коррозии (при  $C_{\text{ПАВ}} = \text{const}$ ) более эффективно проявляется на ступенчатой поверхности, нежели на атомно-гладкой.

В данном обзоре проведено обобщение результатов теоретических работ по растворению в электролитах кристаллов переходных металлов, отражающих новый подход к приповерхностным слоям. Фазовый переход в таких контактирующих слоях осуществляется путем возбуждения линейных (1 –  $D$ ) поверхностных дефектов.

## II. КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Первые теоретические концепции, учитывающие кооперативные эффекты при растворении кристаллов, — кинематические теории растворения (КТР-теории), были предложены Лейтхиллом, Уиземом и Франком [7, 8], а затем развиты Хирсом, Расом и Паундом [9]. Определенным аналогом таких работ в электрохимии является необычный подход Герца [10], который рассматривает коллективные эффекты передвижения в электролитах, не прибегая к понятиям «заряд», «электрохимический потенциал», лишь на основе уравнений для нелинейного осциллятора.

При микроскопическом рассмотрении растворения как сингулярных, так и диффузных (несингулярных) граней металлических кристаллов обнаруживается, что морфологическое проявление совокупности элементарных актов перехода атомов из кристалла в жидкую фазу заключается в образовании ступеней растворения различной высоты  $h$ . Причем процесс растворения начинается в виде локальной формы на подповерхностном дефекте структуры пассивного металла и быстро переходит в генерацию ступеней растворения (рис. 2). С помощью туннельной электронной микроскопии показано, что локальные формы ( $0,4\text{--}0,6$  нм) наблюдаются на пассивной поверхности кристаллов нержавеющей стали даже при кратковременном ( $< 100$  с) воздействии 3%-ного водного раствора  $\text{NaCl}$ . Скорость движения ступеней растворения  $V_s$  возрастает с уменьшением их плотности  $\beta_0 = L_0^{-1}$  (числа на единицу длины). Для диффузной поверхности высота  $h$  и поток ступеней растворения  $J_s = f(\beta_0)$  сильно зависят от  $(hkl)$  поверхности, степени пересыщения раствора  $\Delta\gamma^*$ , величины приложенного потенциала электрода  $E$  и кинетики диффузионных процессов на межфазной границе. Важным экспериментальным наблюдением является то, что локальные очаги растворения, образуясь, как правило, на подповерхностных дефектах структуры, развиваются достаточно независимо и ступени растворения распространяются по поверхности «не замечая» друг друга.

Уже в ранних КТР-теориях по растворению ионных кристаллов рассматривались системы  $(1 - D)$  одномерных (ступени) и  $(2 - D)$  двумерных (террасы) участков с малой концентрацией ступеней  $\beta_0$ , когда можно пренебречь граничными эффектами. Усиление растворения ионных кристаллов на ступенях связывалось с разрывом электронейтральности на межфазной границе и высоким дальнодействием ступеней в эффектах декорирования их примесями в растворе. Ступени, имеющиеся на несингулярных гранях металлических кристаллов, оказывают существенное влияние на



Рис. 2. Развитие ступеней растворения от единичного подповерхностного дефекта в системе  $(111)\text{Ni} / 1\text{M HNO}_3$  при плотности анодного тока  $i_a = 50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $298 \text{ K}$ ; увел. в 960 $t$ , с:  $a = 20$ ,  $b = 40$ ,  $c = 60$

реконструкцию поверхности при адсорбции частиц раствора. Теоретическое описание реконструкции базируется на теории фазовых переходов. Реконструкция — неотъемлемое свойство поверхности М, рассматриваемой как основной дефект твердого тела [11]. Адсорбция частиц раствора меняет кинетику, а часто и тип фазовой диаграммы при реконструкции. Скорость растворения кристалла в электролитах  $i$  в большой степени определяется пересыщением по ионам металла  $\Delta\gamma_{M^{n+}}^*$  и ПАВ на межфазной границе  $\Delta\gamma_{ПАВ}^*$ , диффузией  $M^{n+}$  в объеме раствора.

### III. РАСТВОРЕНИЕ В ВИДЕ МОНОАТОМНОЙ СТУПЕНИ

Идеальная атомно-гладкая сингулярная низкоиндексная  $F$ -грань при растворении должна формировать моноатомную ступень, передвигающуюся при растворении от крайних позиций кристалла. В эксперименте [12] такие моноатомные ступени появляются при циклировании потенциала электрода с хорошо аттестованной поверхностью, изготовленного в условиях, близких к равновесным, из высокочистого монокристалла.

Форма моноатомных ступеней — приповерхностных дислокаций Френкеля—Конторовой — в определенный момент времени  $t$  может быть описана волновой функцией

$$\varphi(x, t) = \pi - 4 \operatorname{arctg} \{ \exp[-(x_i - V_i t) / k D_V] \}, \quad (1)$$

где  $k D_V$  — полуширина (размер) ФК-дислокаций,  $D_V$  — коэффициент диффузии (вязкости),  $V_i$  — скорость смещения  $i$ -го атома размером  $a$  от ячейки к ячейке,  $x_i = i a$  — смещение. Решение (1) выписано в виде некоторой доменной стенки, имеющей излом (кинк); оно получено из дифференциального нелинейного уравнения типа уравнения sin-Гордона

$$\varphi_{tt} - \varphi_{xx} + \sin \varphi = 0, \quad (2)$$

где  $\varphi = \Phi(X)$ ,  $X = x_i - V_i t$ . Определяющим уравнением для  $\Phi(X)$  будет

$$\frac{1}{2} \left( V_i^2 - 1 \right) \Phi_x^2 + 2 \sin^2 \frac{1}{2} \Phi = A,$$

здесь  $A$  — постоянная интегрирования, связанная с амплитудой.

Как показывает исследование уравнения (2), возникновение ступени растворения и ее дальнейшее поведение (включая устойчивость ступени-волны к внешним воздействиям со стороны электролита) зависит от начальной скорости и начальной амплитуды волны [13]. Устойчивые к воздействию ступени растворения образуются по крайней мере в двух случаях. Во-первых,  $A < 0$ ,  $V_i^2 - 1 < 0$ , возникают спиральные волны, удовлетворяющие следующему соотношению:

$$\Phi_x = \pm \sqrt{\frac{2}{1 - V_i^2} \left( |A| + 2 \sin^2 \frac{1}{2} \Phi \right)}, \quad (3a)$$

при этом  $\Phi_x$  может как возрастать, так и убывать. Во-вторых,  $A > 2$ ,  $V_i^2 - 1 > 0$ , распространяются спиральные волны

$$\Phi_x = \pm \sqrt{\frac{2}{V_i^2 - 1} \left( |A| + 2 \sin^2 \frac{1}{2} \Phi \right)}. \quad (3b)$$

Источником, возникновения ФК-дислокаций могут быть края кристалла, где характеристики процессов смещения достигают критических значений, а также не-

многочисленные подповерхностные дефекты. При адсорбции частиц раствора локальные места сильного нарушения трансляционной инвариантности кристалла дают толчок для движения ступени-волны.

Для моноатомной ступени растворения (ФК-дислокации) металлического кристалла скорость ее прохождения в приповерхностном слое определяется прежде всего плотностью металла  $\rho$  и величиной поверхностного натяжения (напряжения)  $\gamma_s$

$$V_s = \left(2\pi\gamma_s/\rho b\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi a}{b}\right) / \left(\frac{\pi a}{b}\right). \quad (4)$$

Если расстояние между атомами  $b \gg a$  (где  $a$  — параметр решетки), то с учетом  $\sin x \approx x - x^3/3!$  соотношение (4) можно привести к виду

$$V_s \approx \left(2\pi\gamma_s/\rho b\right)^{1/2} \left(1 - \frac{\pi^2 a^2}{6b^2}\right). \quad (5)$$

Уравнение (5), в связи с анизотропной зависимостью скорости коррозии от  $(hkl)$  поверхности используется для описания растворения ГЦК- и ГПУ-кристаллов.

Такая интегральная характеристика, как плотность ( $\rho = f(S_{hkl})$ , где  $S_{hkl}$  — ретикулярная плотность грани кристалла), может быть анизотропно изменена при адсорбции частиц раствора (эффект реконструкции приповерхностного слоя). Расстояние между первым и вторым ( $\Delta a_{12}$ ) слоями по нормали к поверхности меньше соответствующего расстояния в объеме. Изменения  $\Delta a_{12}$  возникают под действием сил механического поверхностного натяжения, направленных лишь в одну сторону, стимулом перестройки является выигрыш в энергии электронных состояний при малой деформации поверхностной структуры. Возникновение моноатомной ступени анализируется обычно в терминах поверхностных напряжений  $\gamma_s$ , направленных деформаций  $\vec{\epsilon}$ , смещений  $x_i$  и упругой энергии ступени атомной длины  $E_{L,a}$ . Энергия возникновения ФК-дислокации  $E_{\text{ФК}}$  в основном обусловлена возмущениями электронной и фононной подсистем и имеет две составляющие: упругую энергию  $E_{L,a}$ , связанную с направленными деформациями  $\vec{\epsilon}$  при фазовой перестройке приповерхностного слоя, и линейную энергию  $E_k$ , локализованную на расстояниях  $< k$  (вектор Бюргерса) и оцениваемую в терминах свободной энергии внешней грани ступени.

При резком снижении  $\gamma_s$  в результате адсорбции нуклеофильных ПАВ (типа галогенид-ионов,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$  и др.) на гидрофильной поверхности  $d$ -металлов наблюдается уменьшение  $V_s$  и соответственно затухание скорости растворения. Адсорбирующиеся ПАВ гасят колебания (снижают амплитуду колебаний  $\Phi$ ) поверхности слоя атомов, и в конечном итоге разрушают возникшую поверхностную ФК-дислокацию.

Изложенные выше представления базируются на модели кристалла Косселя—Странского — бездефектного кристалла, на поверхности которого частицы могут находиться в разных энергетических положениях (рис. 1, 2). Описание модели моноатомных отслоений первого поверхностного слоя может быть выполнено в двух вариантах — в виде ударной волны (кинка) и в виде уединенной волны ("свертываемого ковра"). В первом случае (i) рассматривается нелинейное диффузионное уравнение Бюргерса типа

$$\varphi_t + \varphi \varphi_x = D_V \varphi_{xx}, \quad (6)$$

где  $D_V$  — коэффициент вязкости концентрационной волны  $C(z, t) = C(t)\exp(ikz)$ , в которой изменение во времени  $t$  концентрации частиц  $C$  по координате  $z$ , направленной в глубь раствора, в приэлектродном слое подчиняется второму закону Фика  $dC/dt = D_V(\partial^2 C / \partial z^2)$  (рис. 3, a). Высота концентрационной волны в растворе  $h_1$ , скорость ее движения  $V_{S,B}$  выше скорости движения кинка  $V_s$  в первых приповерхностных слоях кристалла толщиной  $a$  ( $V_{S,B} \gg V_s, h_1 \gg a$ ). Профиль кинка (рис. 3, б),

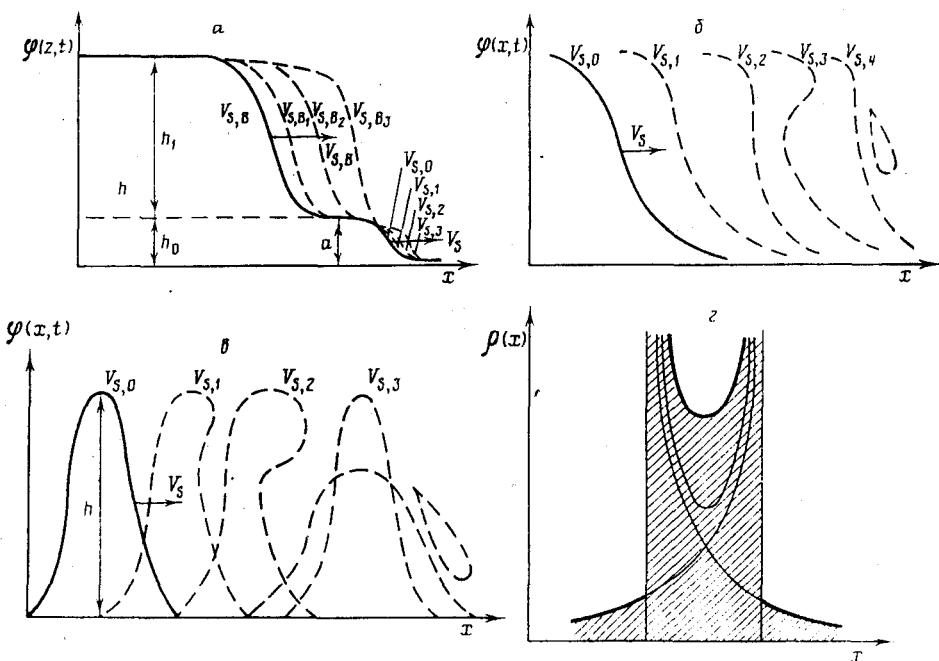


Рис. 3 Изменение профиля поверхности растворяющегося кристалла в случае ударной волны (а), кинка (б) и уединенной волны (в); особенность плотности кристалла при эволюции кинка (г)

отвечающий уравнению (1), по мере растворения изменяется. На  $\phi(x, t)$ ,  $x$ -кривых возникают участки с отрицательным наклоном ( $d\phi(x, t) / dx < 0$  — кривая  $V_{S,3}$ ). С этого момента начинается резонансное возбуждение приповерхностного слоя металла и фазовый переход  $M_L^{n+} \rightarrow M_S^{n+}$ , отвечающий положению  $V_{S,4}$ . При дальнейшем бездиссипативном развитии процесса амплитуда не меняется.

В фазовом пространстве на свернутой поверхности, когда имеется немонотонность в проекции  $(0z, 0x)$ ,  $dx / dt > 0$  сверху и  $dx / dt < 0$  снизу, траектория движения частицы в переходе  $M_L^{n+} \rightarrow M_S^{n+}$  такова, что на верхней и нижней плоскостях движение медленное, а на складке оно носит катастрофический характер.

Проанализируем этот процесс. Известно [14], что математическая запись квантовомеханического потенциала отличается от выражения потенциальной энергии на мультикатавитную константу. Любая система стремится принять положение, соответствующее минимуму ее энергии и, если есть несколько точек минимума, их можно отождествить с различными фазовыми состояниями. Минимумы соответствующего потенциала отражают фазовые состояния. В теории катастроф показано [15], что если функция зависит от параметров, то имеются такие зоны или такие состояния, зависящие от набора параметров, малейшее отклонение от которых приводит к переходу из одного фазового состояния в другое.

Рассмотрим потенциал вида

$$E(x) = E_0 - a_0 \frac{e^2}{\Omega \sqrt[3]{3}} x + b \frac{e^2}{\Omega \sqrt[3]{3}} x + c \frac{e^2}{\Omega} x^3 + d \frac{e^2}{\Omega \sqrt[3]{3}} x^4,$$

где  $\Omega$  — атомный объем;  $a_0 = 6 - 12 / \sqrt{2} + 8 / \sqrt{3} - \dots$  — параметр Маделунга,

зависящий от геометрии решетки  $M$ ;  $b, c$  и  $d$  — константы, определяющие свойства металла.

Найдем поверхность минимального потенциала

$$a_0 \frac{e^2}{\Omega^{\frac{2}{3}}} + 2b \frac{e^2}{\Omega^{\frac{2}{3}}} x + 3c \frac{e^2}{\Omega} x^2 + 4d \frac{e}{\Omega^{\frac{4}{3}}} x^3 = 0$$

и приведем ее к виду

$$x^3 + rx^2 + sx + t = 0,$$

где

$$r = \frac{3c}{4d} \Omega^{\frac{1}{3}}, \quad s = \frac{2b}{4d} \Omega^{\frac{2}{3}}, \quad t = \frac{a_0}{4d} \Omega.$$

Граница фазового перехода катастрофического характера лежит на поверхности, определяемой уравнением

$$\left( \frac{P_L^3}{3} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{Q_L}{2} \right)^2 = 0, \quad (7)$$

здесь

$$P_L = \frac{3s - r^2}{3}, \quad Q_L = \frac{3r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t.$$

Таким образом, получается особенность типа сборки, которая в пространстве параметров имеет вид V-образной кривой с изломом. Внутри области, ограниченной такой кривой, система устойчива. На границе этой области функция имеет три корня, два из которых совпадают. Следовательно, для внутренней части области существуют три действительных различных корня. Небольшое "шевеление" может свести точку с границы внутрь области, что приводит в силу многолистности поверхности  $M$  к фазовому переходу на границе конденсированных сред  $M$ /электролит. Анализ уравнения (7) показывает, что реализация катастрофы не зависит от  $E_0, e$  и  $\Omega$ ; она связана только с константами  $a_0, b, c$  и  $d$ .

В результате какого процесса возникает концентрационная волна? Для общей модели растворения это весьма важно, так как бездиссипативный процесс распространения ступени растворения в приповерхностном слое кристалла может переходить в резонансный эффект при взаимодействии с концентрационной волной, возникающей в электролите. Функциональная зависимость между  $V_{S,B}$  и  $V_S$  выражается в немонотонном повышении  $V_S$  при росте  $V_{S,B}$ . Если  $h_0 \gg a$  (где  $a$  — параметр решетки) и фронт концентрационной волны опережает фронт кинка в металле, то возникает уединенная волна (рис. 3, в), эволюция которой в бездиссипативном сценарии связана с сохранением амплитуды либо с ее уменьшением при одновременном уширении основания волны. Со временем уединенная волна может вырождаться в "свертываемый ковер".

Растворение отличается от кристаллизации металла тем, что движение ионов  $M^{n+}$  идет в первом случае в конденсированную среду с недонасыщением по  $M^{n+}$ , а во втором — движение  $M^{n+}$  осуществляется из пересыщенного состояния. При растворении частицы  $M^{n+}$  могут "не замечать" друг друга. Однако ионизация идет из неравноценных мест поверхности кристалла и поэтому через момент времени  $t$  быстрые частицы (из дефектов) будут обгонять медленно движущиеся [15]. Поле скоростей  $V_S$  станет трехзначным: через одну точку пространства будут проходить три потока частиц (см. рис. 3, б), скорости которых в каждой точке различны. Если в начальный момент плотность среды в точке  $x_0$  была  $\rho_0(x_0)$ , то со временем она изменится — возникнет особенность плотности: на расстоянии  $x$  от точки складки

плотность будет порядка  $(\Omega)^{-1/2}$  (рис. 3, г). Через достаточно длительное время  $t$  в местах бесконечно большой плотности среды будут образовываться скопления частиц, т.е. реализован переход  $M_L^{n+} \rightarrow M_S^{n+}$ . Вывод верен и для многомерного пространства.

Таким образом, благодаря неравнозначности активных мест поверхности  $M$  в приповерхностном слое электролита, прилегающем к металлу, возбуждается концентрационная волна. Последняя, резонансно сшитая с приповерхностным слоем  $M$ , возбуждает в нем кинк (см. рис. 3, б) или уединенную волну (см. рис. 3, в).

Концентрационная волна распространяется в электролите при когерентном сопряжении фаз твердое тело (кристалл) — пересыщенный по  $M^{n+}$  электролит. Комбинация уравнений для скорости растворения (плотности тока частиц  $M^{n+}$ )  $i = i_0 \sin V_j t$  ( $i_0$  — плотность тока обмена) и второго закона Фика приводит к уравнению, описывающему концентрационную волну, амплитуда которой затухает в глубь (по координате  $z$ ) раствора [16]:

$$C(z, t) = C_0 + \Phi \exp\left(-\sqrt{\frac{V_j}{2D_i}} z\right) \sin\left(V_j t - \sqrt{\frac{V_j}{2D_V}} z - \frac{\pi}{4}\right), \quad (8)$$

где  $\Phi$  — амплитуда, пропорциональная  $i_0$ ,  $V_j$  — скорость волны (угловая частота).

Из соотношения (8) следует

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \approx -\Phi \sqrt{\frac{V_j}{D_V}} \exp\left(-\sqrt{\frac{V_j}{2D_V}} z\right) \sin\left(V_j t - \sqrt{\frac{V_j}{2D_V}} z\right). \quad (9)$$

Амплитуда концентрационной волны  $\Phi$  в электролите и глубина ее проникновения в электролит  $z_0$  снижаются пропорционально  $V_j^{1/2}$ .

При прохождении кинка или уединенной волны в металле значение коэффициента вязкости  $D_V$  зависит от действия периодических сил в регулярной решетке, когда

$$D_V \approx \nu_L^{-1} \approx 1 \text{ Пз}^{-1},$$

где  $\nu_L$  — вязкость кристалла (коэффициент затухания звука), или в случае отсутствия периодического ближнего порядка в кристалле, когда

$$D_V \approx D_F / K_C a^2 \approx 10^{-8} \text{ Пз}^{-1},$$

$D_F$  — коэффициент диффузии фазонов,  $K_C$  — коэффициент упругости кристалла [17]. При малых  $D_F$  решение (6) отличается от (1) и соответствует ударной волне (кинку) вида

$$\phi(x, t) = k D_V [1 - \operatorname{th}^{1/2}(kz - D_V k^2 t)], \quad (10)$$

которая, по-видимому, всегда имеет место при растворении нитевидных монокристаллов металлов с совершенными сингулярными поверхностями (см. рис. 3, б). При  $z \rightarrow \infty$ ,  $(x, t) \rightarrow 0$ , а при  $z \rightarrow -\infty$   $(x, t) \rightarrow 2k D_V$ . Подход ударной волны к краю кристалла приводит к резкому сбросу концентрации и возбуждению новой концентрационной волны

$$C(t) = C(t_0) \exp[-\alpha(k)t], \quad \alpha(k) = D_V k^2,$$

движущейся в противоположном направлении. Вблизи края возникают необычные свойства кристалла — гауссова кривизна ( $R_G = r_1 r_2$ , где  $r_1$  — наибольшая,  $r_2$  — наименьшая кривизна) имеет конечный скачок универсальной амплитуды; убывание поперечной кривизны описывается универсальным показателем.

Во втором случае (ii) учитывается, что кристаллы весьма редко имеют сингулярные грани, поэтому диффузные (несингулярные) грани уже имеют изначально

готовую ступеньку. Дальнейшее развитие КТР-теории для диффузных  $K$ -граней связано с идеями Лайхилла и Уизема [7, 13], базирующимися на моделях растворения поверхности кристалла, содержащих террасы, ступени и изломы на ступенях ( $TLK$ -модель). Стационарная скорость движения линейных ступеней по механизму "свертываемого ковра" — консективный отрыв полубесконечной цепочки атомов верхнего слоя от атомов нижнего слоя выражается нелинейным соотношением с экспериментально измеряемыми параметрами

$$V_s = 2K\bar{x}_s \tanh(L_0 / 2\bar{x}_s) D_V \Omega(C_0 - C'_0) / (\hbar\delta), \quad (11)$$

в котором  $\bar{x}_s$  — средний свободный путь диффузии ионов  $M^{n+}$  на ступени,  $\delta = 4,5(D_V / \nu_c)^{1/3} (\nu_c \bar{x}_s / V_L)^{1/2}$  — толщина диффузного слоя Нернста (в водных растворах  $\delta \approx 10^{-5}$  М),  $\nu_c$  — коэффициент кинематической вязкости в растворе,  $V_L$  — скорость удаления раствора от ступени,  $K = f(\tan\theta) \equiv f(P)$  — кинетический коэффициент,  $C_0$  — равновесная концентрация ионов  $M^{n+}$  в растворе,  $C'_0$  — концентрация ионов  $M^{n+}$  в М вблизи границы фаз. Прохождение ступени растворения по поверхности кристалла со скоростью  $V_s$  обусловлено соотношениями между константами в уравнении (11). Кинетический коэффициент, функционально зависящий от наклона данной грани  $\theta$  к сингулярной (см. рис. 1), определяется процессом встраивания на ступенях [18]

$$K(P) \approx a v_D (a / \bar{L}_k) \exp(-E_{M-M} / k_B T),$$

где  $\bar{L}_k$  — среднее расстояние между кинками на ступенях,  $v_D \approx 10^{-13}$  с<sup>-1</sup> — дебаевская частота колебаний поверхностных атомов.

Скорость поступательного движения ступени достигает предельного значения  $V_{s,\infty}$ , когда в соотношении (11) гиперболический тангенс при аргументе  $\bar{x}_s \approx L_0 / 6$  или  $L_0 / (2\bar{x}_s) \approx 3$  становится равен 1:

$$V_{s,\infty} \approx D_V \Omega(C'_0 - C_0) L_0 / 3\delta h. \quad (12)$$

Анализ уравнения (12) показывает, что при  $C_0 \rightarrow C'_0$ , а точнее при равенстве активностей ионов  $M_L^{n+}$  в растворе на поверхности кристалла и ионов  $M_L^{n+}$  в металле, скорость движения ступени растворения снизится до нуля. Величина активной поверхности, которая возникает при прохождении ступеней растворения, определяется их плотностью  $\beta_0 \equiv L^{-1}$  и высотой  $h$ :

$$L_0 h \equiv h/\beta_0 \approx (h k_B T / 19 \Omega E_M) \ln(C'_0 - C_0). \quad (13)$$

В соотношение (13) входит свободная поверхностная энергия  $E_M$ , рост которой снижает величину активной поверхности металла. Разность концентраций  $C'_0 - C_0$  определяет пересыщение  $\Delta\gamma^{\neq}$  на межфазной границе. Иными словами  $V_s \sim \Delta\mu = \mu_k - \mu_L = k_B T \ln(C'_0 - C_0) \approx -k_B T \Delta\gamma^{\neq}$ , т.е. скорость движения ступени растворения пропорциональна разности химических потенциалов ионов  $M^{n+}$  в растворе и решетке металла.

Скорость роста (расторвения) нормального к сингулярной  $F$ -грани кристалла в электролитах оценивается соотношением, однотипным с (11)

$$V_{s,\perp} = K \Omega C_0 (\Delta\gamma^{\neq} - \Delta\gamma_{kp}^{\neq}), \quad (14)$$

где  $\Delta\gamma_{kp}^{\neq}$  — критическое пересыщение, определяемое механизмом наращивания (расторвения) ступени, — двумерное зародышобразование или дислокационный механизм. Величина критического пересыщения  $\Delta\gamma_{kp}^{\neq}$  различна вблизи поверхности больших и малых кристаллов, сильно зависит от  $(hkl)$  поверхности.

Недонасыщение вблизи поверхности малого кристалла способствует его более

быстрому растворению; в поликристаллическом агрегате быстрее исчезают малые кристаллиты с ориентировками граней, обладающими меньшей  $E_M$ .

Замедление тангенциального движения ступеней растворения может быть результатом не только снижения  $E_M$ , но и кристаллографических особенностей вицинальных граней. Выше указывалось [6], что определенные "магические" вицинальные поверхности стабилизируются реконструкцией. Изучение поверхностной структуры и энергетики вициналей (100)Au и (111)Au методами модели многочастичных сил и молекулярной динамики показало, что для поверхностей типа (K11) Au (100), где  $K = 3 \div 45$ , "магические" ориентации соответствуют граням (1111) и (511). Эти поверхности характеризуются локальными минимумами поверхностной энергии ( $E_M = 1,06 \cdot 10^4$  и  $1,04 \cdot 10^4$  мэВ/нм<sup>2</sup> соответственно) на зависимостях поверхностной энергии, от  $P = \lg \theta$  (угла наклона,  $\theta = 0 \div 0,5$  рад,  $\theta = \operatorname{tg}^{-1}(h/L_0) = \operatorname{tg}^{-1}(h\Delta\mu / 19\Omega E_M)$ ). Стабилизация других вицинальных граней происходит в результате формирования набора этих "магических" ориентаций для поверхностей, слегка отклоненных от (100)Au. Для поверхностей ( $H + 1, M - 1, H$ ), близких к (111)Au, "магические" грани-вицинали уже другие — минимизация энергии для  $H = 11, 22, \dots$ , ширина ступени  $L_0$  которых кратна периоду сверхструктурь [19]. Таким образом, при фасетировании поверхности путем движения моноатомных ступеней и создании "магических" ориентировок, скорость растворения металла может снизиться до нуля. Этот неожиданный результат экспериментальных работ последних лет еще не оценен должным образом в утилитарном плане.

Из соотношения (11) также следует, что с ростом высоты ступеней  $h$  скорость их движения должна замедляться. При кинетическом и морфологическом анализе контакта конденсированных фаз (M/электролит) эксперимент показывает противоположную картину — повышение  $V_S$  с увеличением  $h$ . Это противоречие заложено прежде всего в самой модели "свертываемого ковра", реализуемой успешно для моноатомных отслоений, когда  $h \ll a$ . При  $h \gg a$  уединенная волна "заваливается" (см. кривую  $V_{S,2}$  на рис. 3, в) и скорость ее движения резко падает.

В задачах по определению скорости роста граней кристалла по механизму двумерного (2-D) зародышеобразования [20] затруднения, связанные с соотношением  $V_S$  и  $h$ , были преодолены. Скорость нормального роста грани кристалла за счет движения ступени роста

$$V_{S,\perp} = h i_n S \sqrt{1 + \left( S / \beta b_n^{1/3} \right) i_n / V_S }^{1/3}, \quad (15)$$

где  $i_n = f(\Delta\gamma_{kp})^{1/2}$  — скорость нуклеации,  $S$  — площадь растущей грани,  $\beta \approx 1$ ,  $b_n$  — фактор формы (для куполообразных зародышей  $b_n = \pi$ ). Формула (15) проверялась компьютерным моделированием методами Монте-Карло и экспериментальными измерениями электрохимической нуклеации.

В соотношении (11)  $\bar{x}_S$  для одномерного диффузационного ненаправленного движения соответствует

$$\bar{x}_S \equiv \langle U_x^2 \rangle^{1/2} = (2 D_V t)^{1/2},$$

для двумерного и трехмерного движений соответственно

$$\bar{x}_S = 2(D_V t)^{1/2} \text{ и } \bar{x}_S = (6 D_V t)^{1/2}.$$

Для приповерхностного неизотропного слоя кристалла скорость  $V_S$  необходимо считать зависящей от действия направленных сил  $\vec{\epsilon}$  (например, градиента концентрации частиц в межфазных объемах). Тогда

$$\vec{\epsilon} = -\frac{\partial}{\partial x} k_B T \ln \frac{C_0}{C(x)} = -\frac{k_B T}{C_0} \frac{\partial C_0}{\partial x}. \quad (16)$$

Уравнение (16) следует из обобщения распределения Ферми—Дирака на случай перехода между двумя фазами любой заряженной частицы. Для направленной (дрейфовой) скорости движения ступени растворения можно записать [21]

$$V_s = (D_V / k_B T) \tilde{\epsilon}, \quad (17)$$

$\tilde{\epsilon}$  пропорциональна смещению  $\Delta z$ , высоте ступени  $h$  и определяется величиной направленных тангенциальных смещений атомов в приповерхностном слое  $\langle U_x^2 \rangle$ :

$$\tilde{\epsilon} = \Delta a \langle U_x^2 \rangle h. \quad (18)$$

Из уравнений (17) и (18) следует пропорциональность скорости движения ступеней  $V_s$  их высоте  $h$  при малых величинах напряжений в приповерхностном слое, вызывающих движение ступеней растворения

$$V_s = D_V (\Delta a \langle U_x^2 \rangle h) / k_B T. \quad (19)$$

Различия в кинетической ситуации по отношению к высоте ступени  $h$  возникают не только благодаря разнице в дрейфе и диффузии ступеней, но и в значительной мере в результате неравномерности адсорбционной блокировки ПАВ ступеней с большей или меньшей  $h$ .

#### IV. ПОЛИСЛОЙНЫЕ СТУПЕНИ РАСТВОРЕНИЯ

Следует отметить, что при больших скоростях растворения (анодный процесс) на  $S$ -гранях обычно наблюдаются довольно высокие ступени ( $h \geq 0,1$  мкм), причем величина  $h$  зависит от  $(hkl)$  поверхности; чем больше отклонение от сингулярности, тем выше ступень. Высокоиндексные несингулярные грани переходных металлов при растворении в электролитах формируют наиболее высокие ступени растворения, высота которых существенно больше моноатомных слоев и вполне различима при электронно-микроскопическом исследовании (разрешающая способность 0,2—0,3 нм).

Высота ступени  $h$ , умноженная на ее длину  $L_M$ , дает определенную активную поверхность, которая с учетом плотности ступеней  $\beta_0$  по уравнению (13) позволяет делать предварительные оценки скорости растворения отдельных кристаллитов приповерхностного слоя металла. Так, рис. 4, а иллюстрирует растворение в гальваниостатическом анодном процессе ( $i_a = 5 \cdot 10^2$  А · м<sup>-2</sup>, 295 К,  $t = 120$  с) в 5%-ном этанольном растворе  $HNO_3$  монокристалла никеля с несингулярной ступенчатой поверхностью, близкой к (111)Ni. Степень отклонения плотноупакованной сингулярной плоскости (111)Ni, определенная по  $\gamma' = h\beta_0$ , составила  $\gamma' = 0,4$ ,  $\theta = \operatorname{tg}^{-1}(\gamma') = 15^\circ$ . Отчетливо заметны различия в скоростях растворения отдельных зерен отожженных поликристаллов высокочистых металлов (рис. 4, б, в). Экспериментальные данные [22, 23] свидетельствуют, что в ОЦК-структурах большей скоростью растворения обладают грани, близкие к наименее плотноупакованным плоскостям {111}.

Следует заметить, что уже в ранних КТР-теориях [24] предполагалось, что ступенчатая поверхность металла имеет дискретную природу, а скорость перемещения ступеней зависит от  $\beta_0$ . При изменении расстояния между ступенями  $L_0$  наблюдается разрыв плотности ступеней; этот эффект хорошо наблюдается на поликристаллах, вблизи границ зерен (рис. 4, г). При формировании сгустка ступеней и разрыва их плотности образуются ударные волны (см. уравнения (1) и (10), рис. 3). По КТР-теории скорость перемещения отдельной монослойной микроскопической ступени больше, чем скорость движения полислоиной ударной волны (24), которая прямо зависит от диффузности грани

$$V_s = (V_0 - V_1) / (\gamma_0 - \gamma_1), \quad (20)$$

где скорость утонения металла  $V = (dz / dt) = \beta_0 h V_s$  и диффузность  $\gamma' = h\beta_0$ , а индексы

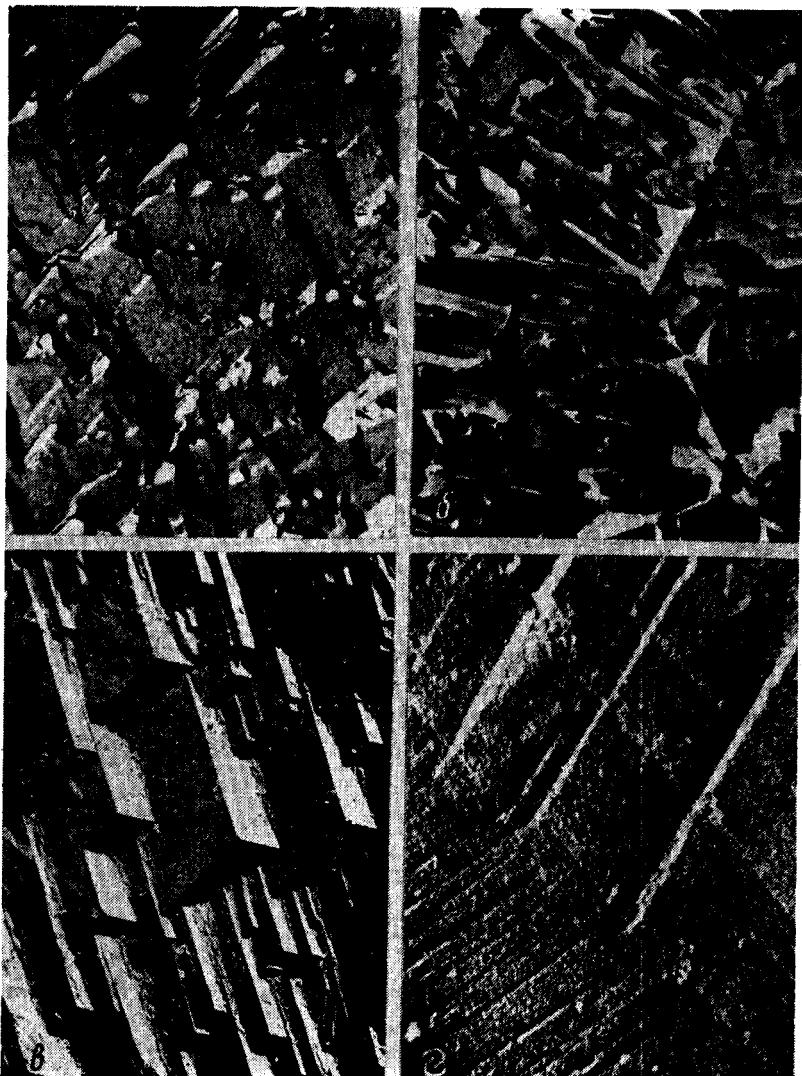


Рис. 4. Ступени растворения на грани [7 (111) – (001)] Ni (а), на поверхностях высокочистых (99, 99%) поликристаллов Ni (б), Fe (в); увел. в 12 000

Разрыв плотности ступеней растворения на поверхности бикристалла Fe (г)

при этих обозначениях соответствуют временам  $t_0$  и  $t_1$  ( $t_1 > t_0$ ). Отсюда следует, что лишь при фиксированной плотности ступеней  $\beta_0 = \text{const}$  рост высоты ступени  $h$  способствует увеличению скорости прохождения полислойной ступени  $V_s$ . Этот вывод согласуется с анализом, проведенным выше (см. уравнение (19)).

Микроскопические ступени являются кристаллографическими плоскостями [18], ориентацию которых ( $P$ ) можно определить по уравнению

$$P \equiv (dz/dx) = h\gamma' + hJ_s(dx/dt), \quad (21)$$

в котором  $x$  — направление движения ступеней,  $z$  — перпендикулярное ему направление,  $J_s = V_sh^{-1}$  — поток ступеней в данной точке. Из уравнения (21) следует: в случае (i) при фиксированной плотности ступеней  $\beta_0$  ориентация поверхности при растворении остается неизменной  $P = \text{const}$ , в случае (ii) для определенной кристал-

лографической ориентации, при  $P = \text{const}$  растворение идет там, где

$$(dx / dt) = dJ_s / dy. \quad (22)$$

Для (ii) должно соблюдаться условие сохранения ступени. При отсутствии внешних воздействий в системе M/раствор уравнение (22) преобразуется к виду

$$\frac{dV}{d\beta_0} \frac{\partial \beta_0}{\partial x} + \frac{\partial \beta_0}{\partial t} = 0$$

или

$$\frac{\partial \beta_0}{\partial t} + V_c \frac{\partial \beta_0}{\partial x} = 0,$$

здесь  $V_s(\beta_0) = (dV / d\beta_0)$ .

При  $\beta_0 = \text{const}$  имеем

$$\Delta \beta_0 = \frac{\partial \beta_0}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial \beta_0}{\partial t} \Delta t = 0$$

или

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = - \left( \frac{\partial \beta_0}{\partial t} \right) / \left( \frac{\partial \beta_0}{\partial x} \right) = V_s.$$

Области постоянного наклона, для которых  $P = \text{const}$  (кинематические волны), имеют равные скорости растворения, что соответствует и уравнению (20).

Если на грани кристалла (плоскость xy) прохождение ступеней возможно не только в направлении x, но и y, то равновесная форма кристалла описывается соотношением [25]

$$z(x, y) = (\partial z / \partial x)x + (\partial z / \partial y)y - E_M(P), \quad (23)$$

в котором

$$x = (\partial E_M / \partial P)_x, \quad y = (\partial E_M / \partial P)_y,$$

$$P = (\partial z / \partial x, \partial z / \partial y) = (P_x, P_y).$$

Терм  $E_M(P)$  — свободная поверхностная энергия, определяемая ( $hkl$ ) грани в рамках TSK-модели

$$E_M(P) = \gamma_s(\theta_L)|P| + \sigma_s(\theta)|P|^3 + \theta_L|P|^4,$$

где  $\theta_L$  — угол между осью y и направлением движения ступеней,  $\sigma_s$  — удельная поверхностная энергия.

При анализе механизма растворения металлических кристаллов возникает необходимость преодолеть не только кинетические и морфологические несоответствия теории эксперименту, но и учесть, что кооперативные движения в приповерхностном слое кристалла, имеющем существенные физические отличия от остальной массы кристалла, совершаются практически бездиссипативно. В теории солитонов [26] предложен ряд решений нелинейных диффузных уравнений, описывающих кинк или уединенную волну (см. рис. 3, б, в). На практике удается наблюдать моноатомные ступени растворения (ФК-дислокации) с помощью туннельной электронной микроскопии в электролите, а ступени, имеющие заметную высоту  $10^2 \text{ нм} \leq h \leq 10^4 \text{ нм}$ , — с помощью световой микроскопии и методом реплик (см. рис. 2, 4). Отметим, что концентрационная волна, доходящая до края ступени растворения, может, по-видимому, возбуждать прохождение кинка в плоскости, перпендикулярной первоначальной. Этим процессом можно объяснить сохранение резкой грани на ступенях растворения даже после длительных экспозиций коррозии (см. рис. 4).

Перейдем от рассмотрения ступеней растворения в виде ФК-дислокаций (моноатомной ступени, см. соотношение (1)) к зависимостям, описывающим возбуждение нескольких приповерхностных слоев атомов. Если шаг решетки кубического кристалла Косселя—Странского (см. рис. 1, а, б) обозначить  $L_a$ , то потенциал, описывающий воздействие неподвижного нижнего слоя на  $i$ -й атом верхнего слоя, имеет вид

$$U(x, t) = A[1 - \cos(2\pi x_i / L_a)], \quad (24)$$

где  $x_i = ika$  — смещение  $i$ -го атома,  $A$  — амплитуда.

Среднеквадратичные смещения атомов в приповерхностных слоях анизотропны в зависимости от направлений в кристалле  $\langle hkl \rangle$  и природы его решетки (ОЦК, ГЦК и др.). С учетом (24) запишем уравнение движения

$$m \ddot{x}_i = -2\pi AL_a^{-1} \sin(2\pi x_i / L_a) + \beta(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}), \quad (25)$$

в котором, если сделать замену  $\Phi_K = 2\pi x_i / L_a$ ,  $A = L_a^2 \bar{A}$ ,  $\beta = \bar{\beta} L_a^{-2}$  ( $\beta$  — силовая константа) и устремить  $L_a \rightarrow 0$ , то можно получить одну из форм уравнения sin-Гордона

$$m\ddot{\Phi}_n = \bar{L}_a \Phi_{xx} - (2\pi)^2 \bar{A} \sin \Phi, \quad (26)$$

где  $m$  — масса солитона — ступени растворения.

Решением солитонного уравнения (26) будет кинк, по виду близкий к ФК-дислокации

$$\Phi(x, t) = 4 \operatorname{arctg} \left[ \exp 2\pi x (\bar{A} \bar{\beta})^{1/2} \right], \quad (27)$$

для создания которого необходима энергия

$$E_S = 4\pi^{-1} (\bar{A} \bar{L}_a)^{1/2}, \quad (28)$$

соответствующая 5—10 эВ/атом и локализованная в весьма малых объемах кристалла (радиус не более  $5a$ ).

В общем случае энергия солитона пропорциональна его массе (соотношение, аналогичное применяемому в специальной теории относительности)

$$E_S = m V_0^2 \left( 1 - V_S^2 / V_0^2 \right)^{1/2}, \quad (29)$$

где  $V_0$  — скорость распространения упругих волн малой амплитуды (скорость звука в металле). Из соотношения (29) видно, что при  $E_S \leq 1$  эВ скорость солитона растворения, так же как и при прохождении дислокации в кристалле, не может превысить скорости звука в данном металле ( $V_0 \leq 10^3 \div 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Действительно, многочисленные металломикроскопические наблюдения за развитием морфологии растворяющейся поверхности металлических кристаллов свидетельствует о сравнительно низких ( $< 10^4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ) скоростях движения ступеней растворения.

## V. СОЛИТОННЫЕ МОДЕЛИ РАСТВОРЕНИЯ

Из уравнения (28) следует, что для возникновения ступени растворения в виде кинка необходима реализация в приповерхностном слое кристалла направленных смещений атомов. Эти смещения локальны и имеют, как следует из приведенного выше анализа, характер биений. Каковы среднеквадратичные смещения  $(\bar{A} \bar{L}_a)^{1/2}$ , необходимые для возникновения кинка, и за счет чего они возникают? Причиной может быть адсорбционная посадка на поверхность кристалла халькофильных частиц

ПАВ; это могут быть и волны зарядовой (электронной) плотности. Амплитуда движущихся тангенциальными поверхности волн (поверхностных волн Рэлея) экспоненциально затухает при удалении от поверхности. Эти упругие волны в объеме кристалла являются суперпозицией волн с продольной и поперечной компонентами; разделение компонент в случае волн на поверхности невозможно [27].

Тепловые колебания атомов в глубинных слоях при аппроксимации на идеальную решетку могут быть оценены следующим образом. Распределение амплитуд колебаний описывается гауссианом [28]

$$P_L(U) = \left(2\pi\langle U^2 \rangle\right)^{-1/2} \exp\left[-U^2/2\langle U^2 \rangle\right], \quad (30)$$

где  $\langle U^2 \rangle$  — малые величины распределений. В одномерном ( $1 - D$ ) случае

$$P_L(U) = \exp\left[-U_x^2/2\langle U_x^2 \rangle\right] \left(2\pi\langle U_x^2 \rangle\right)^{1/2}. \quad (31)$$

Для кубических кристаллов

$$\langle U_x^2 \rangle = \langle U_y^2 \rangle = \langle U_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle U^2 \rangle.$$

В двумерном ( $2 - D$ ) случае квадрат термической амплитуды  $\langle U_s^2 \rangle = \langle U_x^2 \rangle + \langle U_y^2 \rangle$ .

Температура Дебая  $\theta_D = h_p v_D / k_B$ , тогда

$$\langle U^2 \rangle = \frac{3h_p^2 T}{m_a k_B \theta_D^2} \left[ \Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{\theta_D}{4T} \right], \quad (32)$$

где  $\Phi(\xi) = \frac{1}{x_0} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}$  — функция Дебая,  $m_a$  — масса атома,  $h_p$  — постоянная Планка.

Графически функция Дебая в координатах  $\Phi(\theta_D / T) - \theta_D / T$  изображается прямой линией, тогда для малых величин распределений

$$\langle U^2 \rangle = 439,2 \left[ \left( \frac{\Phi(\xi)}{x} + \frac{1}{4} \right) / m_a \theta_D \right], \quad (33)$$

где  $\xi = \theta_D / T$ . Температуры Дебая и среднеквадратичные отклонения для ряда  $d$ -металлов приведены в табл. 1, из которой следует, что максимальные  $\theta_D$  и минимальные  $\langle U_x^2 \rangle$  наблюдаются для  $d$ -металлов с половиной заполненной  $d$ -оболочкой (Cr, Mo, W). Именно эти металлы формируют наиболее стойкие оксидные структуры и обладают повышенным химическим сопротивлением. Термодинамическая устойчивость переходных металлов связана с легкостью  $s \rightarrow d$  электронного перехода; она резко возрастает в ряду металлов  $3d < 4d < 5d$  (быстрое снижение  $\theta_D$  при высоких  $\langle U_x^2 \rangle$ ).

Смещения атомов в приповерхностных слоях металлов имеют свои кооперативные особенности. Анизотропные среднеквадратичные смещения обратно пропорциональны ( $v_D = k_B T / h_p \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) частоте колебаний единичных атомов вблизи равновесных позиций [29]:

$$\langle \bar{A} \bar{L}_a \rangle^{1/2} \equiv \langle U_{\vec{r}}^2 \rangle = \left( h_p / 2m_a \right)^{1/2} \int_0^{\lambda_m} \lambda^{-1/2} \rho_{\vec{r}}(\lambda) \operatorname{cth}\left( h_p \lambda^{1/2} / 2k_B T \right) d\lambda, \quad (34)$$

где  $\lambda_m$  — максимальное значение квадрата частоты,  $\rho_{\vec{r}}(\lambda)$  — спектральная плотность, порожденная вектором  $\vec{r}$ . Смещения (квазистойчивые пульсации) могут достигать нескольких нанометров. Кооперативные смещения атомов при прохождении

Таблица 1

Параметры  $d$ -металлов при 293 К

Металл	Тип решетки	$a$ , нм	$\theta_D$ , К	$\langle U_x^2 \rangle^{1/2}$ , нм
V	ОЦК	0,3024	360	0,0082
Cr	"	0,2884	485	0,0061
Fe	"	0,2867	420	0,0068
Ni	ГЦК	0,3524	425	0,0065
Cu	"	0,3615	315	0,0084
Nb	ОЦК	0,3300	275	0,0079
Mo	"	0,3147	380	0,0057
Rh	ГЦК	0,3803	340	0,0061
Pd	"	0,3890	275	0,0074
Ag	"	0,4086	215	0,0093
Ta	ОЦК	0,3306	245	0,0064
W	"	0,3165	310	0,0050
Pt	ГЦК	0,3923	225	0,0066
Au	"	0,4078	170	0,0087

солитона в виде кинка приводят к облегченному массовому переходу ионов металла в сольватированное состояние в растворе  $M_L^{n+} \rightleftharpoons M_S^{n+}$ . Возникающее локальное

пересыщение в приэлектродном слое вызывает паузу в появлении следующего солитона. Улучшение конвекции (меньшие значения  $\delta$  и  $v_c$ , см. соотношение (11)) повышает частоту возникновения солитона растворения.

Другое солитонное решение может быть записано в виде уединенной волны. В основу возьмем уравнение Буссинеска [30] для одномерного ( $1 - D$ ) случая. Пусть имеется  $N$  частиц единичной массы  $m_a$  с фиксированными конечными точками:  $x_{\vec{r},i}$  — смещение из равновесной позиции  $i$ -й частицы в направлении  $\vec{r}$ , тогда уравнение движения можно записать

$$\ddot{x}_{\vec{r},i} = f(x_{\vec{r},i+1} - x_{\vec{r},i}) - f(x_{\vec{r},1} - x_{\vec{r},i-1}), \quad (35)$$

где  $f(x_{\vec{r}}) = \gamma x_{\vec{r}} + \alpha \langle x_{\vec{r}}^2 \rangle$ , т.е. квадратичная нелинейность,  $\alpha$  и  $\gamma$  — константы, определяемые экспериментально. Введем  $L_a = \sqrt{2a}$  (шаг решетки) и определим переменную, отражающую смещение  $x = ika$  (здесь  $k = \sqrt{2}$ ) как расстояние вдоль решетки, а также наклон  $P = (dz / dx)$  как  $x_{\vec{r}} = L_a P$ . Тогда для  $\varphi = (\partial P / \partial x)$  имеем уравнение Буссинеска

$$\varphi_{xx} - \varphi_{ii} + 6(\varphi^2)_{xx} + \varphi_{xxxx} = 0. \quad (36)$$

Выясним, в каких случаях получается солитонное решение. На наличие такого решения указал Хирома [31]. Ищем решение в виде  $\varphi(\zeta) = \varphi(x - V_i t)$ . Подставив в уравнение (36) и проинтегрировав два раза по  $\zeta$ , получим

$$\Phi_{\zeta\zeta} = A_\zeta + B - (1 - V_i^2)\varphi - 6\varphi^2, \quad (37)$$

где  $A$  и  $B$  — константы интегрирования. Положим  $A \equiv 0$ . Покажем, что в этом случае существует солитон

$$d^2\varphi / d\zeta^2 = B - (1 - V_i^2)\varphi - 6\varphi^2. \quad (38)$$

Сделаем замену  $(d\varphi / d\zeta) = z$  в уравнении (38), тогда

$$d^2\varphi / d\zeta^2 = (dz / d\zeta)(d\zeta / d\varphi) = (dz / d\varphi)z,$$

$$z dz = [B - (1 - V_i^2)\varphi - 6\varphi^2]d\varphi$$

или

$$z^2/2 = B\varphi - \frac{1}{2}[(1 - V_i^2)\varphi^2] - 2\varphi^3 + D,$$

где  $D$  — константа интегрирования. Обозначим

$$B\varphi - \frac{1}{2}[(1 - V_i^2)2\varphi^2] - 2\varphi^3 + D = f(\varphi), \quad (39)$$

а затем, интегрируем (39) как уравнение сохранения движения частиц в поле с потенциалом  $f(\varphi)$ , учитывая, что  $\varphi$  и  $\zeta = x - V_i t$  являются пространственной и временной координатами. Уединенная волна на поверхности кристалла возникает в том случае, когда корни кубического многочлена отвечают условию  $\gamma = \beta \neq \alpha$ , причем  $\gamma \leq \beta \leq \alpha$ .

Поскольку  $\lim_{\zeta \rightarrow \pm\infty} \varphi(\zeta) = \varphi_{\pm\infty} = \gamma$ , то после ввода обозначения  $\alpha - \gamma = \Phi_z$  и интегрирования ( $\Phi_z$  — амплитуда смещения, нормального к поверхности растворяющегося кристалла), получим решение в виде уединенной волны

$$\varphi(\zeta) = \varphi_{\infty} + \Phi_z \operatorname{sech}^2 \sqrt{\frac{\Phi_z}{2}} \left[ x - \left( \Phi_{\infty} + \frac{\Phi_z}{3} t \right) \right]. \quad (40)$$

Анализ соотношения (40) показывает, что в отличие от кинка (см. уравнения (1), (10) и (27)) уединенная волна хуже описывает процесс растворения (см. рис. 3). Растворение по типу уединенной волны начинает преобладать, когда невысока плотность металла  $\rho$ , малы направленные силы межчастичных взаимодействий  $\vec{e}$ , велики значения  $\Delta a$ . В случае уединенной волны необходимы меньшие характерные времена адсорбции частиц раствора. Подавление движения кинка обусловлено обычно адсорбцией частиц раствора и образованием стойких пленок на ступенях [29—32].

Таким образом, следует различать движение по поверхности кристалла малых (моноатомные ступени — поверхностные дислокации Кренкеля — Конторовой) и больших солитонов (высокие ступени растворения). В зависимости от величины анодного перенапряжения  $\eta_a$  (и, следовательно, величины пересыщения вблизи поверхности  $\Delta\gamma^* = f(\eta_a)$ ) наблюдаются довольно значительные отличия в морфологии растворяющейся поверхности. Экспериментальные наблюдения Хойслера и соавт. [36] по распределению ступеней с разной концентрацией кинков ( $\beta_{0,k}$ ) на плотноупакованной (110)Fe и "рыхлой" гранях (112)Fe при растворении в 1M NaClO<sub>4</sub> и 1M HClO<sub>4</sub> показали, что  $\beta_{0,k}$  линейно зависит от  $\eta_a = (\partial \ln \beta_{0,k} / \partial \eta_a) = F / RT$  ( $F$  — константа Фарадея) и растет при облагораживании потенциала  $E$  железного электрода. Средние расстояния между ступенями  $\bar{L}_0$  (при  $\eta_a = \text{const}$ ) уменьшаются (плотность  $\beta_0$ , следовательно, растет) с ростом pH:  $d\lg L / d\text{pH} = -0,6$ .

Скорость движения больших параллельных ступеней растворения (роста) в рамках представлений теории В. Братона, Н. Кабреры и Ф. Франка [8, 24] описывается соотношением, близким (11). Если скорость ступеней  $V_S$  пропорциональна величине потока

$$V_S = L_0 J_S / S_{hkl}, \quad (41)$$

то поток будет

$$J_S = \frac{2}{L_0} \Gamma_\infty D_V \left( \frac{\Delta\gamma^*}{\gamma_\infty} \right) \frac{\sqrt{2}}{\bar{x}_S} \operatorname{th} \left( \frac{L_0}{\sqrt{2}\bar{x}_S} \right), \quad (42)$$

где  $\Gamma_\infty$  — предельное заполнение поверхности частицами  $M_L^{n+}$ ,

$$\operatorname{th} \left( \frac{L_0}{\sqrt{2}\bar{x}_S} \right) = \left[ 1 - \exp(-2L_0/\sqrt{2}\bar{x}_S) \right] / \left[ 1 + \exp(-2L_0/\sqrt{2}\bar{x}_S) \right].$$

При  $\bar{x}_S = a$  (параметр решетки) величина  $\sqrt{2}\bar{x}_S$  соответствует шагу решетки ( $L_a = \sqrt{2}a = \sqrt{2}\bar{x}_S$ ) и активной является вся площадь поверхности кристалла.

Если (i) расстояние между ступенями значительно меньше средней длины пробега ионов  $M^{n+}$  на ступени  $L \ll \bar{x}_S$ , то

$$\operatorname{th} \left( L_0 / \sqrt{2}\bar{x}_S \right) \rightarrow L_0 / \sqrt{2}\bar{x}_S$$

и поток линейно зависит от пересыщения

$$J_S = \tau_{\text{ПАВ}} v_D \Delta\gamma^*,$$

где  $\tau_{\text{ПАВ}}$  — коэффициент отражения (время жизни частиц  $M_L^{n+}$  в поверхностном слое,  $\tau_{M_L^{n+}}^{-1} \approx v_D \exp(-\Delta H_{\text{дес}}/k_B T)$ ,  $\Delta H_{\text{дес}}$  — теплота десорбции частиц  $M_L^{n+}$  в процессе  $M_L^{n+} \rightarrow M_S^{n+}$ ).

Если (ii)  $x_S \ll L_0$ , то

$$\operatorname{th}(L_0 / \sqrt{2}x_S) \rightarrow 1$$

и поток определяется морфологией поверхности

$$J_S = [L_0 / \sqrt{2}\bar{x}_S]^{-1} \tau_{\text{ПАВ}} v_D \Delta\gamma^*.$$

Ионы  $M^{n+}$  в решетке металла ( $M_L^{n+}$ ) и в низкоэнтропийном приэлектродном слое электролита  $M_S^{n+}$  неравноценны. В электролите они сольватированы, а в решетке металла экранированы электронным газом. Высокое пересыщение  $\Delta\gamma^*$  по ионам  $M^{n+}$  в слое электролита и квазижидкое возбужденное состояние приповерхностного слоя металла позволяют конструировать модель растворения в виде сшитых ударной волны (бора) в электролите высотой  $h_1$  и кинка в металле высотой  $h_0$  (рис. 3, a). Скорость движения такого быстродвижущегося большого солитона растворения, возникающего при анодных потенциалах, определяется его высотой  $h$  (чем больше  $h$ , тем выше скорость движения солитона)

$$V_{S,B} = [Gh(h_0 + h) / 2h_0]^{1/2}. \quad (43)$$

Здесь  $G$  — модуль сдвига,  $h = h_1 + h_0$ . Если  $h_0 \neq 0$  и  $h_1 \gg h_0 \approx a$ ,  $h \approx h_1$ , то уравнение (43) приводится к виду

$$V_{S,B} = (Gh^2 / 2a)^{1/2} \quad (44)$$

Скорость растворения металла в этой модели по-разному зависит от высоты слоев в электролите и металле.

Модели кооперативных актов растворения позволяют объяснить многие новые экспериментальные наблюдения, не ясные с позиций БКФ-теории. Солитонный механизм растворения делает понятным первичный акт коррозии совершенных идеальных атомно-гладких поверхностей монокристаллов. По представлениям БКФ-теории растворение бездефектной идеальной грани металла невозможно, так как нет дефекта — возбудителя элементарного акта растворения. Однако до сих пор [24] благодаря точным представлениям о реальных кристаллах, которые всегда содержат дефекты, БКФ-теория по-прежнему сохраняет свою ценность тем более, что физическая интерпретация растворения (роста), заложенная в ней, весьма проста и привлекательна.

Что является причиной (толчком) возникновения солитона растворения? Это прежде всего локальные флуктуации поверхностной концентрации (плотности) при адсорбции частиц раствора при степенях заполнения меньше монослоя ( $\theta_{\text{ПАВ}} < 0,2 \text{ ML}$ ) и приведение приповерхностного слоя в метастабильное состояние — повышение энтропийного фактора и возникновение флуктуаций деформаций в этом слое. На сингулярных низкоиндексных гранях к возникновению солитона растворения приводят также чередующиеся вдоль оси  $z$  различия параметра решетки в первых атомных слоях приповерхностного слоя металла, имеющие затухающий характер  $\Delta a_z = \pm a \exp(-kz)$ , здесь  $k$  — коэффициент затухания. Параметр решетки  $a$ , используемый также в уравнении (44) для скорости большого солитона растворения, заключает в себе физический смысл размера (массы) атома  $\Omega \sim f(a, m_a)$ . При низких энергиях связи  $E_{M-M}$ , когда растворение M идет по типу уединенных волн (рис. 3, б), изменение параметра  $\Delta a_z$  носит флуктуирующий характер при переходе от стадии  $V_{S,2}$  к стадии  $V_{S,3}$ .

Разрывные флуктуации плотности для уединенных волн (случай, когда реализуется фазовый переход) отвечают решению [37]

$$\phi(x, t) = (10\Gamma\phi''/\phi')^{1/2}t^{-1}, \quad (45)$$

где  $t = x/h_0$  — время,  $\Gamma = h\phi''(\bar{\epsilon})/\phi'(\bar{\epsilon})$  — постоянная Грюнайзена,  $h_0 = a(1 + \Delta a)$ ,  $\phi(\bar{\epsilon}) \equiv \phi[a(1 + \Delta a)]$ .

Таким образом, чем больше  $\Delta a$ , тем выше деформация в приповерхностном слое  $\bar{\epsilon}$  и тем более вероятен процесс отслоения (2 – D)-пластины толщиной  $h_0 \approx a$  от массы кристалла, имеющей параметры внутреннего объема металла.

На высокогетерогенной поверхности несовершенного кристалла выходы дислокаций на поверхность создают "рыхлое" адсорбционно-активное место, преимущественное заполнение которого частицами раствора может инициировать возникновение солитона растворения (сферического кинка). При развитии процесса растворения металла линейный подповерхностный дефект вызывает образование концентрических волн и кинков на солитонах. Продвижение возникшего кинка при растворении кристалла затем уже не связано с подповерхностным дефектом и определяется  $\langle hkl \rangle$  поверхности (направлением движения ступеней растворения).

Для того чтобы ступень растворения (в простейшем случае ФК-дислокация) начала двигаться, необходимо очень малое ( $\Delta a \approx 0,001 \text{ нм}$ ) тангенциальное вдоль  $x$ ,  $y$  или/и нормальное вдоль  $z$  к поверхности смещение каждого атома. При малых степенях наводороживания металла — процессе, практически всегда сопутствующем растворению металла, смещения в результате водородной реконструкции поверхности могут достигать существенно больших величин ( $\Delta a \approx 0,010 \text{ нм}$ ). Так, при степенях заполнения водородом  $\theta_H = 0,3 \text{ ML}$  смещение атомов W в первом приповерхностном слое на грани (100)W достигает  $\Delta a_{12} \approx 0,003 \text{ нм}$ , для (011)Ni  $\Delta a_{12} = 0,011 \text{ нм}$  [38]. Переход поверхностных атомов в метастабильное состояние после прохождения солитона растворения делает возможным быструю сольватацию образовавшихся интермедиатов, так как возникает медленно передвигающаяся флуктуация с пониженной плотностью металла и повышенной концентрацией сольватирующих частиц раствора. Однако собственно каяиллярных сил недостаточно для инициирования акта

растворения, необходимо учитывать электронную структуру металла и адсорбирующихся частиц (состояние некулоновского "клся" в двойном электрическом слое (ДЭС) со стороны металла).

Солитонные механизмы вполне приемлемы (согласуются с экспериментом) как при описании передвижения линейных дефектов в приповерхностных слоях кристаллов, содержащих водород [1, 3], так и в конденсированных адслоях  $\text{H}_3\text{O}^+$ , в которых совершается передвижение протона [39]. При эпитаксиальном сопряжении ДЭС конденсированных фаз М/электролит и соблюдении непрерывности на межфазной границе кооперативная модель (см. рис. 3, а) охватывает практически все коррозионные процессы. Солитонный механизм растворения способен объяснить различия скоростей коррозии сплавов полупроводникового типа  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}$ , кристаллических и аморфных структур одинакового химического состава. Плотно упакованная аморфная структура (неупорядоченный сплав  $d$ -элементов друг с другом либо с неметаллами), в которой реализуется только ближний порядок, не имеет высокой скорости коррозии вследствие нерегулярного прохождения солитона по поверхности. Зависимость скорости распространения ступеней (солитонов растворения), положительно или отрицательно отклоненных от плотнейшей упаковки, от индекса грани ( $hkl$ ) и направления роста  $\langle hkl \rangle$  кристалла, была теоретически оценена в [40] и экспериментально отмечена на наводороженных низкоиндексных гранях монокристаллов никеля в сернокислых растворах [41].

В модели ступенчатой поверхности вероятность попадания адсорбирующейся частицы на ступень, перемещающуюся "вверх", не равна таковой для ступени, перемещающейся "вниз" [40]. Эта необычная ситуация становится понятной, если вновь обратиться к рис. 1, в. Адатом, диффундирующим вдоль оси  $x$  по плотно упакованной террасе к ее краям, более прочно связывается в "нише" — позиция  $S$ , нежели на "краю пропасти"  $L$  ( $E_S > E_L$ ,  $\Delta E = E_S - E_L$ ). В первом случае адатом отражается потенциальным барьером моноатомной ступени (внешним выступом), а во втором — "сваливается" в потенциальную яму ( $E_L$ ). Диффузия адатома вдоль оси  $y$  (параллельно ступени) слабо зависит от плотности ступеней  $\beta_0^{-1}$ .

Обнаруженная в работе [32] зависимость растворения "рыхлых" граней монокристалла Ni в 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от направления снятия слоев кристаллографически идентичных граней объясняется различиями адсорбционной активности движущихся по разным направлениям ступеней растворения. Определенная аналогия в модели здесь имеется с положительными и отрицательными перегибами на дислокациях. В БКФ-теории эти кинетические различия объяснены следующим образом. В двумерном (2-D) случае наклон поверхности при прохождении ступеней растворения

$$P \equiv (dz / dx) = h\beta_0,$$

а утонение растворяющегося кристалла (скорость перемещения по оси  $z$  плоскости, нормальной к поверхности кристалла)

$$-(dz/dt) = \frac{P}{\rho} \left( \frac{m_a}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} = hJ_s.$$

С учетом функциональной связи между потоком  $J_s$  и плотностью ступеней  $\beta_0$  в координатах  $\beta_0 - J_s$  возможно описание двух типов движения ступеней — ингибионного и неингибионного. В последнем случае для малых плотностей  $\beta_0$  наблюдается пропорциональность между  $\beta_0$  и  $J_s$ . При всех  $\beta_0$  кривая  $\beta_0 = f(J_s)$  имеет отрицательную кривизну ( $\partial^2 J_s / \partial \beta_0^2 < 0$ ) и скорость премещения отдельной ступени растворения больше скорости перемещения кинетической волны,  $V_s > V$ . При  $V_s = V$  пропорциональность наблюдается уже между  $\beta_0^2$  и  $J_s$ , кривизна кинетической волны

меняет знак  $(\partial^2 J_S / \partial \beta_0^2) > 0$ . Следует заметить, что от направления движения волн зависит эффективность действия ПАВ; подавить волновой процесс можно малым количеством ПАВ, блокирующими центры зарождения волн.

Инициирование образования и прохождение ступеней растворения по поверхности кристалла происходит при наложении на металлический образец растягивающих упругих нагрузок, когда изменяется величина  $\gamma_S$ . В этом случае диапазон защитных ингибирующих концентраций ПАВ сдвигается в область их больших значений [42, 43]. Особый интерес вызывает прохождение солитона в приповерхностных слоях металлов, покрытых оксидами, которые являются диэлектриками или полупроводниками. Поля высокой напряженности в оксидах ( $> 1 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ) вызывают электрострикционные явления и генерацию солитонов от границы металла — оксид, где локализована деформация электрострикции.

## VI. ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОДВИЖЕНИЯ СТУПЕНЕЙ РАСТВОРЕНИЯ

Задача о торможении (ускорении) движения ступеней при растворении (росте) кристаллов ингибирующими (стимулирующими) примесями весьма важна в утилитарном смысле и ее решение интересовало многих электрохимиков и кристаллофизиков. Решения, предложенные для роста кристалла со ступенчатой поверхностью, основаны на следующем механизме. Примеси захватываются движущейся при росте кристалла ступенью ( $(2 - D)$ -процесса), перенос их нарушает больцмановское распределение. Концентрация примесей в поверхностном слое, сформированном прошедшей ступенью, отличается от равновесной. Процесс релаксации перераспределяет примесь в приповерхностном слое за время прохождения второй ступени. Поэтому в кинетической оценке важной характеристикой является плотность ступеней  $\beta_0$ , частота их прохождения  $W$ , высота  $h$ , частота перескоков атомов примесей в приповерхностный слой из объема металла  $f$  и частоты перескоков примесей между объемными слоями  $f_L$ .

Дляmonoатомных отслоений (ФК-дислокаций) решение этих задач можно найти в теории дислокаций: блокировка движения основана на формировании цепочечных сегрегаций (облаков) вдоль линии дефекта [21]. Для линейной ( $1 - D$ )-системы цепочки атомов, в которую с периодом  $L_D$  встраивается ингибирующий ее колебания дефект (это может быть и адчастица ингибирующего ПАВ, по массе превосходящая массу атома кристалла,  $m_D > m_a$ ) решением уравнения движения типа (35) приводится к дифференциальному уравнению Кортевега-де Фриза, имеющего солитонные решения [44]

$$\frac{\partial W_D}{\partial \tau} + \Phi_D W_D \frac{\partial W_D}{\partial \zeta} + V_{S,D} \frac{\partial^3 v_D}{\partial \zeta^3} = 0, \quad (46)$$

где

$$\Phi_D = (\alpha_D / 2\eta_D) \theta^3, \quad V_{S,D} = (\delta_D \theta^4 / 2\eta_D) \frac{\partial v_D}{\partial \zeta} = W_D.$$

Константы  $\Phi_D$  и  $V_{S,D}$  определяют величину амплитуды и скорости солитона с дефектом. Параметр

$$\theta = (\eta / \eta_D)^{1/2} = (m_a K_D \beta_D^2 / m_D K \beta^2)^{1/2}$$

содержит константы  $\beta$ ,  $K$  (константа скорости) и  $m_a$  (масса атома М), индекс  $D$  обозначает принадлежность к дефекту,  $\alpha = -3\beta\eta^{1/2}$ ,  $\delta = \eta / 12$ ,  $\tau = \varepsilon^3 \eta t$ ,  $\xi = \varepsilon(x - t)$ ,  $x = \eta^{1/2} n = m_a (2k\beta^2)^{1/2}$ ,  $\varepsilon = (m_a - m_D) / m_a$  — параметр порядка. Вблизи адсорбированной и встроенной в решетку металла частицы ПАВ возникают дополнительные сферические солитоны, аналогичные кинкам на подповерхностных дислокациях. Длина

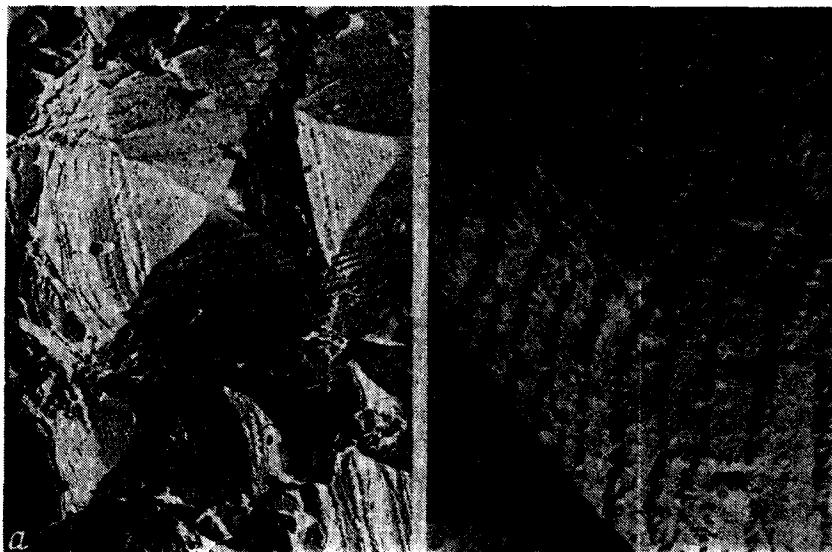


Рис. 5. Блокировка движения ступеней растворения кластерами адчастиц раствора на [5(111) – (001)]Ni (а), [9(110) – (001)]Cu (б); увел. в 9000

дуги сферических солитонов  $\pi r_0$  ( $r_0$  — радиус критического зародыша). Процесс продвижения ступени растворения через возникшие препятствия (сферические солитоны) тормозится в случае  $(2 - D)$  при условии  $L_D \geq 2r_0$ .

Скорость прохождения волны, описываемой уравнением КdФ типа (46), определяется амплитудой  $\Phi_D$  и, чем выше волна, тем быстрее она движется. Это хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями процесса растворения несингулярных граней кристаллов невысокой (< 99,6%) степени чистоты. Нерегулярное встраивание (нарушение периода  $L_D$ ) многих ингибирующих частиц большой массы  $m_D$  ведет к разрушению солитона растворения. Неодномерные  $(2 - D)$ - и  $(3 - D)$ -варианты уравнений КdФ [26] указывают на возможность возникновения при взаимодействии солитонов особо активных локализованных состояний.

Снижение амплитуды и уменьшение скорости прохождения ступени растворения связано с ее огрублением, размытием (см. рис. 3, б, в). Полислойные ступени огрубляются также в результате адсорбции частиц раствора. Критерием этого динамического процесса является [45]:

$$E_S^2 / (h\rho\Delta\mu k_B T) \approx r_0/L_0 \leq 1,$$

где  $\Delta\mu = \mu_S - \mu_L$ ,  $L_0 = \beta_0 D_{\text{ПАВ}}$  — коррелированная длина,  $E_S$  — свободная энергия ступени. Как мы указывали выше, для  $(2 - D)$ -нуклеации  $V_S \sim K\Delta\mu$ , а критический радиус  $r_0 = E_S / h\rho\Delta\mu$ .

Поверхностная энергия вицинальной ступенчатой  $F$ -грани (см. рис. 1, а) состоит из двух термов [18]

$$E_V = E_0 \cos\theta + (E_S/h) \sin\theta,$$

где  $E_0$  — поверхностная энергия террасы (плотно упакованной сингулярной грани). Для углов  $\theta = 0; \pm \pi/2; \pi$  величины  $E_V$  имеют острые минимумы. Размытие полислойной ступени происходит, когда поверхностная энергия  $E_S$  существенно ниже поверхностной энергии террасы ( $E_S/\gamma_S h \ll 1$ ) (рис. 5), и, напротив, четкая ступень сохраняется в случае  $E_S/\gamma_S h \approx 1$  (см. рис. 4).

Многочисленные экспериментальные данные подтверждают, что скорость перемещения больших солитонов зависит от расстояния между ними  $L_0$  (в общем случае от  $\beta_0$ : чем выше  $\beta_0$ , тем меньше  $V_s$ ). Определенная зависимость скорости распространения волны от ее высоты  $h$  следует уже из одномерного рассмотрения, приводящего к простой зависимости

$$V_s = \left( \frac{hg}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma_s}{h\rho} \right)^{\frac{1}{2}},$$

( $g$  — гравитационная силовая константа), из которой видно, что снижение  $h$  быстро уменьшает роль первого терма и увеличивает значение капиллярных сил (второй терм). В случае  $h \approx b$  (расстояние между атомами) уравнение Томсона сводится к соотношению (4).

Ступень растворения дислокационных размеров ( $h \approx b \approx a$ ) может тормозиться адсорбцией точечных дефектов либо испусканием вакансий при ее движении. Дрейфовая (направленная) скорость перемещения ступени на расстояние  $l$  вдоль  $x$  в условиях равновесного состояния системы ступень растворения — точечный дефект оценивается по формуле [46]

$$V_s = \frac{4\pi D_V}{h} \left[ \exp\left(\frac{\Delta a \langle U_s^2 \rangle / \beta_0^{-1}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (47)$$

( $D_V$  — коэффициент диффузии точечного дефекта). Для малых  $\Delta a$  скорость движения ступеней

$$V_s \sim \frac{4\pi D_V \Delta a \langle U_s^2 \rangle / \beta_0^{-1}}{h k_B T}, \quad (48)$$

для больших

$$V_s \sim \frac{4\pi D_V}{h} \exp\left(\frac{\Delta a \langle U_s^2 \rangle / \beta_0^{-1}}{k_B T}\right). \quad (49)$$

Здесь член  $\langle U_s^2 \rangle / \beta_0^{-1}$  отражает "заметаемую" площадь при движении ступени растворения. Когда  $\Delta a$  воздействует не только на адсорбцию ПАВ на ступени, но и на сам механизм распределения их в ДЭС электролита вблизи поверхности кристалла, то в соотношениях для скорости возникают гиперболические функции

$$V_s \sim \operatorname{sh} \frac{\Delta a \langle U_s^2 \rangle / h}{k_B T}. \quad (50)$$

В электрохимических терминах величина тока растворения  $i_a$  определяется выражением, аналогичным по форме уравнениям (11), (41) и (42), что является естественным, поскольку исходные посылки основаны на кинетических представлениях БКФ-теории. Ступени могут распространяться в виде концентрических окружностей, спирали Архимеда и линейно-протяженных образований. Без учета изломов на ступенях их описание довольно точное, подтвержденное экспериментом. В  $(2-D)$ -случае наклон концентрических ступеней описывается уравнением [47]

$$(dy / dx) = (x + ky) / (kx - y). \quad (51)$$

Проинтегрировав уравнение (51), получим зависимость вида

$$r = r_0 \exp(K\phi), \quad (52)$$

где  $\phi = \operatorname{arctg}(y/x)$ ,  $r_0 = (x^2 + y^2)^{1/2}$ . Когда  $K = 0$ , из нулевой точки распространяются концентрические ступени. При  $K > 0$  возникает спираль Архимеда. Уравнения (51) и (52) описывают устоявшуюся картину. Если в неодномерном случае рассматривать динамику изменения концентрического (сферического) кинка (И.А. Боголюбский, В.Г. Маханьков, 1976 [26]), необходимо в основу анализа положить уравнение Клейна—Гордона

$$(\partial^2\phi / \partial x^2) + (\partial^2\phi / \partial y^2) - \phi_{tt} = F(\phi), \quad (53)$$

которое в одномерном случае при  $F(\phi) = \sin \phi$  сводится к уравнению sin-Гордона (2). В ситуации, когда  $F(\phi) = \phi^{IV}$ , начальные условия для сферического кинка, расширяющегося из начала координат, можно записать в виде стационарного решения уравнения (53)  $\phi(r, 0) = \operatorname{th}[(r - r_0) / \sqrt{2}]$ , текущий радиус  $r_t \gg 1$ . Численные расчеты на ЭВМ [26] показали, что такой кинк сначала коллапсирует (при  $t > 0$ ), а затем расширяется, давая так называемый пульсон. В эксперименте подобная ситуация реализуется на выходе краевой дислокации на поверхность кристалла. Облегченные условия распространения реализуются на выходе винтовой дислокации, тогда пульсон дает исчезающую ступень растворения.

Для электрохимической задачи структура уравнений типа (42), описывающих динамику растворения, усложняется. В том случае, когда ступень распространяется в виде спирали Архимеда [16], величина скорости (плотности тока  $i$ ) растворения регулируется электрохимическим множителем перед гиперболической функцией, отражающим перенос зарядов в ДЭС на межфазной границе

$$i = i_0 \left\{ \exp(\alpha nF\eta_a/RT) - \exp[-(1-\alpha)nF\eta_k/RT] \right\} \frac{L_0}{2\pi r_0} \operatorname{th}\left(\frac{2\pi r_0}{L_0}\right), \quad (54)$$

где  $\alpha \approx 0,5$  — коэффициент переноса анодной и катодной реакций,  $\eta_k$  — катодное перенапряжение,  $R$  — газовая постоянная,  $n$  — валентность электродной реакции,

$$L_0 = \left( nFD_{M^{n+}} \bar{c}/i_0 \right)^{1/2} \exp(-\alpha nF\eta_a/2RT),$$

$$\operatorname{th}\left(\frac{2\pi r_0}{L_0}\right) = [1 - \exp(-4\pi r_0/L_0)]/[1 + \exp(-4\pi r_0/L_0)].$$

Бокрис и Дамьянович [48], основываясь как и в предыдущем случае (уравнение (54)) на идеях Уизема [13], вывели аналогичное соотношение для линейнопротяженных ступеней

$$i = i_0 \left\{ \exp(\alpha nF\eta_a/RT) - \exp[-(1-\alpha)nF\eta_k/RT] \right\} \left( \frac{4\beta_0 D_{M_K^{n+}}}{P} \right) \operatorname{th}\left(\frac{P}{4\beta_0 D_{M_K^{n+}}}\right)^{1/2}, \quad (55)$$

здесь  $P \equiv L_0^{-1} = i_0 / \left( nFC_{S,M_{S,K}^{n+}} \exp[-(1-\alpha)nF\eta_k/RT] \right)$ ,  $C_{S,M_{S,K}^{n+}}$  — равновесная кон-

центрация  $M^{n+}$  на ступени,  $D_{M_K^{n+}}$  — коэффициент поверхностной диффузии  $M^{n+}$

Ступени исчезают, когда коррелированная длина велика

$$P \leq \beta_0 D_{M_K^{n+}} \left( 4\beta_0 D_{M_K^{n+}} / P \right)^{1/2} \operatorname{th} \left( P / D_{M_K^{n+}} 4\beta_0 \right)^{1/2} = 1$$

и уравнение (55) сводится к обычному уравнению электрохимической кинетики [16]. В другом случае, когда  $P \gg \beta_0 D_{M_K^{n+}}$ , уравнение (55) приводится к виду

$$i = i_0 \left[ \exp(\alpha n F \eta_a / RT) - \exp[-(1-\alpha)n F \eta_a / RT] \right] \frac{4\beta_0 D_{M_K^{n+}}}{P}. \quad (56)$$

Для малых анодных перенапряжений ( $\eta_a < 0,1$  В) и, если радиус кривизны спирали удовлетворяет условию  $r > L_0$ , участок спирали перемещается со скоростью

$$V_S = V_\infty (1 - r_t / r_0).$$

Линейно-протяженные ступени не связаны с точечным источником расширения. При замене  $P^{-1} = \beta_0 \equiv 2L_0$  можно из уравнения (55) получить очень простое выражение для скорости движения таких ступеней

$$V_S = i_0 (L_0 C_0 n F)^{-1} = i_0 (0,5 \beta_0 C_0 n F)^{-1}, \quad (57)$$

из которого следует, что при  $i_0 = \text{const}$  увеличение равновесной концентрации  $M_S^{n+}$  в растворе  $C_0$  и плотности ступеней  $\beta_0$  снижает  $V_S$ . Этот же вывод верен и для распространения ступеней в процессе роста кристалла. Если поток, как следует из отношения (41), равен

$$J_S = S_{hk} V_S / L_0, \quad (58)$$

а закон роста подчиняется аррениусовской зависимости

$$J_S = K C_{\text{ПАВ}} \nu_D \exp(-E_S / RT) \quad (59)$$

( $C_{\text{ПАВ}}$  — концентрация ПАВ в растворе,  $E_S$  — энергия связи М—ПАВ в ступени, см. рис. 1, δ), то комбинирование уравнений (58) и (59) дает

$$V_S = K S_{hk}^{-1} L_0 C_{\text{ПАВ}} \nu_D \exp(-E_S / RT). \quad (60)$$

Из соотношения (60) видно, что на скорость движения ступеней (солитонов) растворения решающее влияние могут оказать примеси ингибирующих ПАВ в растворе. Концентрации примесей на террасах перед ступенью  $C_{A,\text{ПАВ}}$  и на собственно ступени  $C_{S,\text{ПАВ}}$  различны. Величины  $C_{A,\text{ПАВ}}$  и  $C_{S,\text{ПАВ}}$  функционально связаны с параметрами движения ступеней  $C_{A,\text{ПАВ}} = C_{S,\text{ПАВ}} [1 - \exp(-K\beta_0)]$ . При движении ступени примеси ПАВ оттесняются к местам сброса и перехода в раствор (эффект, противоположный явлению захоронения примесей при росте кристалла).

Ингибирующие примеси могут "отравлять" движение ступеней при растворении кристаллов невысокой степени чистоты (см. рис. 5), когда блокирующие частицы (С, S, P) поставляются на поверхность из объема растворяющегося кристалла: кластеризующиеся на ступенях поверхности металла частицы углерода, серы или фосфора вызывают снижение скорости растворения. При малых концентрациях таких частиц на поверхности ( $\theta_{C,S,P} < 0,2 ML$ ), напротив, наблюдается ускорение анодного процесса. Так, для сплавов Ni — 2,9 Р отмечается рост плотности анодного тока  $i_a$  в кислых средах, а для Ni — 12,3 Р — снижение  $i_a$  [49]. Особенно много подобных примеров можно привести для углеродистых сталей, когда инертный углерод из растворяющегося цементита  $Fe_3C$  тормозит движение ступеней растворения. Однако скорость растворения малоуглеродистых сталей может быть выше, чем высокочистого очищенного зонной плавкой железа (99, 99%), в результате

создающегося высокого уровня упругих напряжений в матрице. Напряжения индуцируются в  $\alpha$ -железе цементитными выделениями [50].

Скорость движения ступени (солитона) растворения зависит от величины поверхностного натяжения (напряжения) кристалла  $\gamma_s$ . Константу скорости  $K$  в соотношении (60) можно выразить так:  $K = (2\pi\gamma_s)^{1/2}$ . При резком снижении  $\gamma_s$  в результате адсорбции ПАВ (например, нуклеофильных частиц типа  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^-$ ) на гидрофильной поверхности  $\alpha$ -металлов наблюдается быстрое уменьшение  $V_s$ . Если адсорбция ПАВ описывается изотермой Ленгмюра

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_\infty} = \frac{C_{\text{ПАВ}}}{\Lambda + C_{\text{ПАВ}}}, \quad \Lambda = \frac{\Gamma_\infty v_D \exp(-\Delta H_{\text{адс}} / k_B T)}{(kT/2\pi m_D)^{1/2}},$$

то снижение  $\gamma_s$  при адсорбции ПАВ с теплотой адсорбции  $\Delta H_{\text{адс}}$  из растворов с концентрацией  $C_0$  согласно

$$d\gamma_s / dC_0 = (\Gamma_i k_B T) / C_{\text{ПАВ}}$$

можно выразить с помощью уравнения Шишковского

$$\Delta\gamma = k_B T \Gamma_\infty \ln(1 - \Gamma_i / \Gamma_\infty) < 0.$$

Наиболее эффективной горофильтной (снижающей  $\gamma_s$ ) примесью является адсорбированный водород.

Величина  $\Delta\gamma$ , при условии установления адсорбционного ленгмюровского равновесия, а также если  $\gamma_s$  линейно зависит от  $C_{\text{ПАВ}}$ , начинает определяющим образом влиять на распространение ступени растворения

$$V_s = \theta_{\text{ПАВ}} \Pi [E_{\text{ПАВ}} - \Delta E_{\text{ПАВ}} \exp(-Kt)], \quad (61)$$

здесь  $\Pi = 1 - \exp(-\Delta\mu / k_B T)$  — недонасыщение раствора по частицам  $M_L^{n+}$ ,

$\Delta E_{\text{ПАВ}} = E_{\text{ПАВ}} - E_M$ ,  $E_M$  и  $E_{\text{ПАВ}}$  — поверхностные энергии чистой и ингибионной поверхностей соответственно. Физический смысл размерной константы скорости  $K$  следует из приведенного выше соотношения. Адсорбирующиеся ПАВ гасят колебания, разрушая солитон, и уменьшают (возможно до 0) скорость его прохождения по поверхности.

Как заблокировать движение ступени растворения и тем самым повысить химическое сопротивление кристалла в электролите? Первое достаточно строгое термодинамическое решение задачи об уничтожении ступени на поверхности сингулярной  $F$ -грани было получено Л. Онзагером (1946). Использовались изинговские представления ((2 –  $D$ )-модель) о полной блокировке частицами ПАВ одной из двух соседних террас, разделенных ступенью, на которой адсорбции ПАВ не происходит. В интерпретации Даннинга [51] решение выглядит следующим образом. Примем потенциальную энергию на единицу поверхности равной  $E_{\text{ПАВ}} / 2a_0^2$  ( $a_0$  — параметр

Маделунга). Адсорбированные на одной из террас ПАВ ( $\theta_{\text{ПАВ}} = 1ML$ ) будут переходить на незанятую террасу с одновременным образованием на деблокируемой террасе поверхностных вакансий. Переход осуществляется за счет диффузии по поверхности идеальной террасы, причем, безусловно, коррелированным образом, не обязательно по кратчайшему пути. Суммарная длина пути или величина смещения  $\langle U^2(t) \rangle = f\lambda^2 t$ , определяется средней длиной элементарного (от одного адсорбционного центра к другому) прыжка  $\lambda$  и частотой таких перемещений  $f$ .

При формировании вакансии поверхностная энергия растет на  $4E_{\text{ПАВ}} / 2a_0^2$  — величину энергии четырех оборванных связей. Плотность поверхностной энергии

выразится так:

$$E_M = E_{\text{ПАВ}} / 2a_0^2 + \theta_{\text{ПАВ}} 4E_{\text{ПАВ}} / 2a_0^2 \quad (62)$$

и будет равна для соседних террас при выравнивании степеней заполнения вакансиями и ПАВ ( $\theta_{\text{ПАВ}} = \theta_V$ ). Такая ситуация возникает при  $T = 0$  К. При более высоких температурах согласно БКФ-теории

$$E_S(T) = \left( E_{\text{ПАВ}} / 2a_0^2 \right) \left\{ 2 - \frac{1}{2} \left[ 1 + (2/\pi)(1 - k_1^2)^{1/2} K(k_1) \operatorname{ch} \eta \right] \right\}, \quad (63)$$

где

$$\eta = E_{\text{ПАВ}} / 2k_B T, k_1 = 2 \operatorname{sh} \eta / \operatorname{ch}^2 \eta,$$

$$K(k_1) = \int_0^{\pi/2} (1 - k_1^2 \sin^2 v_i)^{1/2} dv_i$$

— эллиптический интеграл.

В нелинейном соотношении (63) заложены основные параметры для учета энергетики блокировки ступени, — энергия связи ближайших соседей, расстояния между взаимодействующими частицами, частоты колебаний адчастиц. Соотношение (63) широко используется при компьютерном моделировании перестройки кристаллических поверхностей при внешних воздействиях.

Однако в этой модели не учитывается изменение энергии колебаний адсорбированных частиц. Зависимость  $E_S(T)$  от величины фактора Джексона—Темкина  $\eta_1 \exp(-E_{\text{ПАВ}}/2k_B T)$  описывается уравнением Аврами—Колмогорова  $E(T) = (1 - \eta_1)^n$ ; касательная к кривой в точке, отвечающей температуре перехода  $T_c$  соответствует условию  $\operatorname{sh} H_c = 1$ , следовательно,  $T_c \approx 0,57E_{\text{ПАВ}}/k_B$ . При температуре перехода заполнение сравниваются  $\theta_{\text{ПАВ}} = \theta_V = 0,5 ML$  и ступень, разделяющая террасы, исчезает.

Довольно быстро было установлено, что адсорбционная активность ступеней и кинков значительно превосходит активность террас (см. рис. 3). Атом, находящийся на ступени ( $S$ ) или в кинке ( $K$ ), имеет большее число  $d$ -дырок, для заполнения которых требуется меньшая энергия  $E_K > E_S > E_L > E_S(E_A)$ . Расчетные оценки энергии хемосорбции халькофильных частиц (кислорода и водорода) на ступенчатых поверхностях переходных ОЦК-металлов были выполнены в работах Жардэна с соавт. [52]. Различия энергетических характеристик ступеней и террас на поверхностях ОЦК-кристаллов довольно значительны: — 3,78 и — 5,90 эВ для атомов кислорода и — 2,30 и — 3,78 эВ для адсорбирующихся Н-атомов. И, если при контакте М/газ нет необходимости учитывать ближний порядок конденсированных тонких слоев, по-разному адсорбированных на террасах и ступенях, то для систем М/электролит это имеет решающее значение. Ранние чисто топологические представления о размерных эффектах при адсорбции сольватированных ингибирующих частиц ПАВ оказались недостаточными.

В данных моделях [53] влияние примесей раствора на движение ступеней растворения рассматривалось в двух раздельных вариантах — блокировка "рыхлых" ступеней, в основном за счет адсорбции на изломах, а также в результате образования несплошных регулярных островков адчастиц на плотноупакованных ступенях (часто — кол Кабреры, см. рис. 5). По Близнакову [54], блокировка с помощью ПАВ потоков растворяющегося вещества с неидеальной поверхности кристалла может быть осуществлена раздельно. В соответствии с этим общая скорость, является суммой парциальных скоростей растворения металла  $V = \sum_{ij} V_{ij}$ .

Тогда

$$V_i = \Gamma_i(1 - \theta_{\text{ПАВ}}) \exp(-E_a / k_B T), \quad (64 \text{ а})$$

$$V_j = \Gamma_j \theta_{\text{ПАВ}} \exp[-(E_a + \Delta H_{\text{адс}}) / k_B T]. \quad (64 \text{ б})$$

Значение поверхностной концентрации адчастиц  $\Gamma_i$  функционально определяется временем жизни частиц ПАВ на поверхности металла  $\tau_{\text{ПАВ}}^{-1} = v_D \exp(-\Delta H_{\text{дес}} / k_B T)$ , теплотой десорбции ПАВ с поверхности  $\Delta H_{\text{дес}}$ . Объединяя (64 а) и (64 б) и вводя обозначения

$$E_a = 0,5 E_{\text{ПАВ}}, V_{0,i} = \Gamma_i \exp(-E_{\text{ПАВ}} / 2k_B T),$$

$$E_S(T) = 1 - \exp(-E_{\text{ПАВ}} / 2k_B T),$$

где  $V_{0,i}$  — скорость растворения кристалла в чистом растворе, получим простые зависимости:

$$V_S = V_{0,i}[1 - \theta_{\text{ПАВ}} E_M(T)]. \quad (65)$$

Из уравнения (65) при  $\theta_{\text{ПАВ}} = 1 \text{ ML}$ ,  $E_a = \text{const}$  следует, что

$$E_M(T) = (V_{0,i} - V_\infty) / V_{0,i}, \quad (66)$$

или при скорости адсорбции ПАВ, существенно превышающей предельную  $V_{\text{ПАВ}} \gg V_\infty$ :

$$V_S = V_{\text{ПАВ}}(1 - \theta_{\text{ПАВ}}). \quad (67)$$

Экранировочная блокировка поверхности может быть учтена с помощью соотношения (67), однако необходимо знать плотность ступеней  $\beta_0$  и, хотя бы качественно, эволюцию плотности ступеней

$$\beta_0 = f(t).$$

Уже в ранних моделях энергетика адсорбционно-активных линейно-протяженных дефектов поверхности закладывалась в применяемые изотермы адсорбции, которые изменяли предэкспоненциальные члены в уравнениях (64 а) и (64 б). При симметрии изменений концентраций ПАВ в растворе  $C_{\text{ПАВ}}$  и на поверхности металла  $\Gamma_i$  в условиях малых пересыщений  $\Delta\gamma^\neq$ , скорость движения ступеней растворения  $V_S$  линейно снижается с ростом  $\Delta\gamma^\neq$  (см. уравнение (61)). Многие экспериментальные оценки  $V_S$  для переходных металлов согласуются с ленгмюровской изотермой и описываются зависимостями типа [55]

$$V_S = 2\theta_{\text{ПАВ}} \Delta\gamma^\neq \left( \frac{2(1 - \theta_{\text{ПАВ}})}{1 + \Delta\gamma^\neq \theta_{\text{ПАВ}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \left( \Delta\gamma^\neq \theta_{\text{ПАВ}} \frac{1 - \theta_{\text{ПАВ}}}{1 + \Delta\gamma^\neq \theta_{\text{ПАВ}}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (68)$$

При малых  $\Delta\gamma^\neq = \Delta\mu / k_B T$  развитие ступени по механизму винтовой дислокации осуществляется быстрее, нежели на других дефектах (например, на дефектах упаковки (111) на ГЦК-кристаллах [56]). По мнению авторов работы [56], это обусловлено соотношениями времен нуклеации  $t_n$  временем обращения ступени вокруг выхода дислокационного диполя на поверхность  $t_S$ . Для малых  $\Delta\gamma^\neq$  соотношение  $t_n > t_S$ , а для высоких пересыщений  $t_n < t_S$ .

Подход, основанный на представлениях формальной кинетики, развивался далее с учетом образования на подложках с локально оборванными связями дискретных ( $2 - D$ - и  $(3 - D)$ -решеток ПАВ. В  $(1 - D)$  изинговском случае блокировку движения ступеней адсорбцией частиц раствора рассматривают, анализируя квадратную решетку  $\{IL_a\}$  двумерного кристалла (см. рис. 1, а). Это весьма упрощенная модель

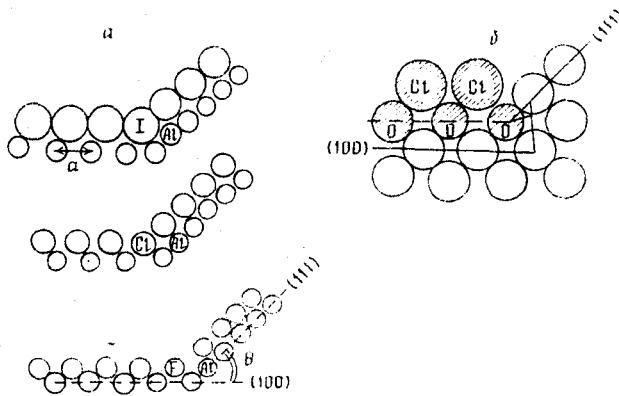


Рис. 6. Схема адсорбции ионов  $\text{Hal}^-$  на чистой (а) и покрытой кислородом (б) ступенчатой поверхности [и(001)–(111)]Al [57]

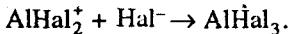
поверхности кристалла со ступенями роста. Атомы глубоких слоев  $I \geq L_a$  лежат под ступенями, плотность оборванных связей у них выше.

При практическом анализе ингибиования растворения металла оказалось довольно продуктивным применение принципа размерного соответствия, особенно при изучении растворения отдельных граней монокристаллов металлов в водных растворах галогенидных кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ). Так, Политицки и Фишер в своей пионерской работе [57], изучая растворение ступенчатых граней Al (террасы  $\{001\}$  + плотно-упакованные ступени  $\{111\}$ ), показали, что ионы  $\text{F}^-$  хорошо адсорбируются в высококоординированных  $s$ -состояниях как на ступенях, так и на террасах, в то время как ионы  $\text{Cl}^-$ ( $\text{Br}^-$ ) попадают в  $s$ -позиции только на кубических гранях  $\{001\}$ . Крупные ионы  $\text{I}^-$  не способны утверждаться в  $s$ -состояниях ни на  $\{001\}$ , ни на октаэдрических гранях  $\{111\}$  (рис. 6).

В современной интерпретации [58] при учете связи электрохимических характеристик растворения Al в галогенидных растворах с изменениями  $\{hkl\}$  поверхности принимается во внимание частичный или полный перенос заряда при адсорбции (табл. 2) и формирование промежуточной частицы в двухстадийном электрохимическом процессе



и далее быстрая химическая стадия



Величина перенесенного заряда (коэффициент Есина—Маркова  $K_{EM}$ ) зависит от топологии адсорбированных частиц на поверхности металла, изначально от ретикулярной плотности  $S_{hkl}$  поверхности. Снижение  $S_{hkl}$  и увеличение размерного несоответствия  $\Delta r_{hkl} = r_{hkl,\text{Al}} - r_{\text{Hal}}$  при переходе от грани  $\{111\}\text{Al}$  к грани  $\{011\}\text{Al}$  делает возможной прочную адсорбционную посадку иона  $\text{F}^-$  в многоцентровую  $s$ -позицию. Величины потенциала Гиббса  $\Delta G$  и нормальных потенциалов  $E_0$  сильно зависят от природы иона  $\text{Hal}^-$  — аномально высокие значения характерны для ионов  $\text{F}^-$ .

Достаточно "уютно" чувствуют себя адсорбированные галогенид-ионы в многоцентровых адсорбционных состояниях на гранях  $\{001\}$  и  $\{011\}$  ГЦК-кристаллов. Рыхлые ступени на поверхности Al эффективно блокируются ионами  $\text{I}^-$  [59], при этом изменение емкости монокристаллического Au-электрода хорошо коррелирует с длиной тер-

Таблица 2

**Корреляция между электрохимическими параметрами растворения в галогенидных кислотах и кристаллографическими характеристиками алюминия**

Параметр	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Ионный радиус, нм	0,136	0,181	0,195	0,216
Атомный радиус, нм	0,072	0,099	0,114	0,133
$\Delta r_{\text{Al}} = r_{\text{Al}, \text{Al}^-} - r_{\text{Al}, \text{Hal}}$	(111)Al - 0,012 (001)Al + 0,071 (011)Al + 0,016	- 0,039 + 0,044 + 0,089	- 0,054 + 0,029 + 0,074	- 0,073 + 0,010 + 0,055
$\Delta G_{\text{Al}, \text{Hal}_3}$ , эВ	- 12,76	- 6,61	- 5,24	- 3,26
$E_{0, \text{Al}/\text{Hal}, \text{B}}$	4,25	2,20	1,74	1,08
$E_{0, \text{Hal}^-/\text{Hal}, \text{B}}$	2,85	1,36	1,07	0,54
$E_{0, \text{Al}/\text{Hal}^-, \text{B}}$	- 1,40	- 0,84	- 0,67	- 0,54

Таблица 3

**Плотность адсорбированных слоев водорода на (510)Ni по данным метода EELS**

Состояние адсорбента	Положение	Потеря энергии, мэВ	
		водород	дейтерий
Атом	Вакансии в террасах	58	43 60
Атом	Короткий мостик, ступень	103 142	78 102
Атом	Длинный мостик, ступень	95 154	71 115
Молекула	Кинк	28 83 147 398	21 69 116 286

рас  $L_M$  и  $\beta_0$ . Имеются экспериментальные данные о повышенной электрохимической активности ступеней и для других кристаллов благородных металлов (Pt, Pd) со ступенчатой поверхностью. В результате процесса "отравления" ступеней (в большей степени кинков) происходит эффективное торможение движения ступеней в коррозионном процессе большими концентрациями ионов  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  ( $C_{\text{Hal}} > 10^{-1} \text{ M}$ ). В Hal<sup>-</sup>-содержащих растворах на покрытой кислородом ступенчатой поверхности Al происходит, по мнению Фишера [60], постепенное вытеснение атомов кислорода атомами галогена.

Разумеется, блокировка ступеней на поверхностях переходных *d*-металлов и их пассивирование хорошо осуществляются атомами кислорода. Этот процесс в зависимости от степени заполнения  $\theta_0$  протекает стадийно. Для корректной оценки электрохимической ситуации важны прямые эксперименты на хорошо аттестованных ступенчатых гранях, выполненные методами дифракций медленных электронов LEED и анализа спектров энергетических потерь электронов EELS [11, 61] по совместной адсорбции водорода и кислорода. На (001)Ni кислород формирует структуры с периодичностью  $p(2\times 2)$  при  $\theta_0 = 0,25 \text{ ML}$ , которые при более высоких заполнениях  $\theta_0 = 0,5 \text{ ML}$  трансформируются в  $c(2\times 2)$ ; на плотноупакованной грани (111)Ni образуются структуры  $p(2\times 2)$  для  $\theta_0 = 0,25 \text{ ML}$  и  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -для  $\theta_0 = 0,33 \text{ ML}$ . Малые заполнения поверхности (110)Ni кислородом ( $\theta_0 < 0,1 \text{ ML}$ ) не вызывают реконструкции этой наиболее рыхлой грани; высокие  $\theta_0$  приводят к заполнениям длинных мостиковых положений и образованию структур  $a(2\times 1)$ . Из результатов изучения методом EELS этой системы следует, что в молекулярной форме водород адсорбируется лишь на кинках (табл. 3). Если кислород заполняет кинки и ступени, атомы водорода получают возможность для адсорбции только на террасах (001)Ni. Когда на террасах при высоких  $\theta_0$  возникают структуры  $c(2\times 2)$ , то происходит перестроение несингuliarной ступенчатой поверхности (510)Ni в (410)Ni или в (610)Ni.

В дальнейшем [62] оказалось, что торможение движения ступеней во многом обусловлено облегченным образованием дефектов упаковки на ступенях, прорастающих в собственно террасы. Создание таких особо активных адсорбционных мест ведет к усилию адсорбции и появлению изломов (кинков) на ступенях растворения (рис. 6). Вдоль ступени, насыщенной дефектами упаковки, формируются цепочки выделений ингибирующих ПАВ, скорость движения ступени замедляется, в результате снижается скорость растворения металла.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая анализ кооперативных моделей растворения кристаллов, отметим следующие особенности. По нашему мнению, развитие кооперативных моделей растворения кристаллов будет связано с определением особенностей бездиссипативного передвижения ступени растворения по базовой плоскости кристалла, контактирующего с электролитом. Эти особенности связаны с переходом ступени из нормального в сверхтекучее состояние [63]. Задача решена для квантовых кристаллов и вполне применима к водородной подрешетке в приповерхностных слоях *d*-металлов.

Наиболее физической прозрачностью из рассмотренных обладают модели, основанные на солитонных решениях уравнений движения ансамблей частиц, включающие элементы теории катастроф. Важными компонентами изложенных выше подходов являются учет изменений тонкой структуры двойных электрических слоев металла и прилегающего слоя электролита, реконструкции первых слоев кристалла, перестройка его электронной и фононной подсистем, а также носящих локальный характер процессов адсорбции частиц раствора. Кооперативные модели растворения обладают наибольшей универсальностью, способностью описать растворение даже бездефектных сингулярных граней. В рамках молекулярно-кинетических моделей это было невозможно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Khaldeyev G.V. // Proc. Int. Symp. Electrochem. and Inhibitor Corr. Control. Albena, 1989. V. 2.
2. Kataridjiev I.V., Carter G., Nobes M.J. // Vacuum. 1989. V. 39. № 11/12. P. 1069.
3. Халдеев Г.В., Камелин В.В. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 3. С. 653.
4. Книзель А.А., Трейвус Е.Б. // Физика кристаллизации. Калинин: КПИ, 1989. С. 27.
5. Гилмер Дж. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 135. № 2. С. 317.
6. Bartolini A., Ercolelli F., Tosatti E. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 8. № 8. P. 872.
7. Lighthill M.J., Whitham G.B. // Proc. Roy. Soc. 1955. V. A229. P. 281.
8. Frank F.C. // Growth and Perfection on Crystals. N.Y.: McGraw-Hill, 1958. P. 411.
9. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 195 с.
10. Герц Г. Электрохимия. Новые возвретия. М.: Мир, 1983. 231 с.
11. Халдеев Г.В., Сюр Т.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 3. С. 1081.
12. Wagner F.T., Ross P.N. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 250. N 2. P. 301.
13. Узем Дж. Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977. 397 с.
14. Колебания и бегущие волны в химических системах М.: Мир, 1988. 720 с.
15. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Наука, 1990. 127 с.
16. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
17. Ramaswany S. // Bull. Mater. Sci. 1988. V. 10. N 1/2. P. 75.
18. Чернов А.А. // Современная кристаллография. М.: Наука, Т. 3. 1980. С. 7—232.
19. Bartolini A., Ercolelli F., Tosatti E. // Vuoto: Sci. e tech. 1989. V. 19. N 3. P. 190.
20. Obretenov W., Kashchiev D., Bostanov V. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. N 4. P. 843.
21. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
22. Халдеев Г.В., Князева В.Ф., Кузнецова В.В. // Защита металлов. 1975. Т. 11. № 6.
23. Халдеев Г.В., Вольницев А.Б. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 134.
24. Сангал К. Травление кристаллов. М.: Мир, 1990. 496 с.
25. Yamamoto T., Akutsu Y., Akutsu N. // Proc. Inst. Statist. Math. 1989. V. 37. N 1. P. 71.

26. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. 694 с.
27. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
28. Feldman L.C., Mayor J.W. Fundamentals of surface and thin film analysis. N.Y. et al.: N. Holl, 1986. 352 р.
29. Господарев И.А., Сыркин Е.С. // Поверхность. 1987. № 4. С. 8.
30. Бхатнагар П. Нелинейные волны в одномерных дисперсных системах. М.: Мир, 1983.
31. Раджараман Р. Солитоны и инстантоны в квантовой теории поля. М.: Мир, 1985.
32. Халдеев Г.В., Князева В.Ф. // ДАН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 941.
33. Халдеев Г.В., Тимофеева Л.А., Кузнецов В.В. // Поверхность. 1984. Т. 3. № 3.
34. Халдеев Г.В., Борисова Т.Ф. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 5. С. 618.
35. Khaldeev G.V., Timofeeva K.A. // Bull. Electrochem. 1990. V. 6(5). P. 554.
36. Folloner B., Heusler K.E. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. N 1/2. P. 77.
37. Мелькер А.И. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30. № 11. С. 3407.
38. Arrecis I.I., Chabat Y.I., Christman S.B. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1986. V. 33. N. 12. Pt 1.
39. Gordon A. // Nuovo cim. D. 1990. V. 12. N 2. P. 229.
40. Presioci M., Lu T.-M. // Surface Sci. 1984. V. 141. N 1. P. 233.
41. Khaldeev G.V., Knyazeva V.F. // Int. Soc. Electrochem. 37th Meet. Extend. Abstr. Vilnius. 1986. V. 1. P. 224.
42. Шеин А.Б., Халдеев Г.В. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 5. С. 805.
43. Халдеев Г.В., Шеин А.Б. // Там же. С. 952.
44. Viswanathan K.S., Venugopal Ch. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1989. V. 27. N 2. P. 86.
45. Babilar S., Gallet F., Rolley E. // Physica Scr. 1989. V. T29. P. 265.
46. Sureshkumar P., Subramanian C., Ramasamy P., Shetty M.N. // Scr. Met. 1988. V. 22. N 8.
47. Петровский Г.И. Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1964. 272 с.
48. Бокрис Дж. О'М., Демьянович А. // Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967.
49. Flis I., Duguette D.J. // Corrosion (USA). 1985. V. 41. N 12. P. 700.
50. Халдеев Г.В., Камелин В.В., Певнева А.В. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2.
51. Даннинг В. // Структура поверхностей и адсорбция. Межфазовая граница газ — твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 230.
52. Jardin I.P., Desjonguères M.C., Spanjaard D. // Surface Sci. 1985. V. 162. N 1/3. P. 224.
53. Трайвус Е.В. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: ЛГУ, 1979. С. 248.
54. Близнаков Г.М. // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 2. С. 150.
55. Rubbo M., Aquiano D. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 94. N 3. P. 619.
56. Jin J.-M., Ming N.-B. // K. Cryst. Growth. 1989. V. 94. N 2. P. 442.
57. Politizky F., Fischer R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. V. 38. N 3. P. 102.
58. Despic A.R. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 184. N 2. P. 401.
59. Hamelin A., Bellier I.-P. // Surface Sci. 1978. V. 78. N 1. P. 159.
60. Fischer Z. // Corros. Sci. 1983. V. 23. N 2. P. 183.
61. Martensson A.-S. // Surface Sci. 1989. V. 215. N 1/2. P. 55.
62. Shetty M.N. // Ibid 1984. V. 137. N 1. P. 103.
63. Коршунов С.Е. // Журн. теор. и эксп. физики. 1989. Т. 95. № 6. с. 2163.

Пермский университет  
им. А.М. Горького

Дата поступления  
13.II.1992 г.

#### COOPERATIVE MODELS OF METALLIC CRISTALS DISSOLUTION

*Khaldeev G.V., Kamelin V.V.*

Results of new approaches to the problem of metallic cristals dissolution in electrolytes are generalized and analized. The analysis is based on consideration of the metal-electrolyte boundary as a system of two conjugative structure-organized condensed phases, in which cooperative processes of excitement are developed. The acts of excitement (suppression) of dissolution are considered in terms of local initiation (inhibition) of undersurfaced line-extented defects of cristal structure. Experimental dates, that confirm advanced notions, are given.

Bibliography includes 63 references.