

УДК 541.139

Флуктуационная теория зарождения защитных нанослоёв на металлах в агрессивных электролитах

Н. А. Ковальчуков, Ю. А. Попов, Ю. П. Рыбаков,
В. А. Попова

*Кафедра теоретической физики
Российский университет дружбы народов
Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6*

В статье изложена математическая модель ингибирующего нанослоя. Он формируется по механизму гетерогенного зародышеобразования на энергетически неоднородной поверхности S реального анодно-растворяющегося металла. Рассмотрено возникновение на S флуктуации $\Delta V_{\text{ф}}$ электролита, насыщение которых ионными компонентами описывается классическими уравнениями ионного массопереноса. Каждый объём $\Delta V_{\text{ф}}$ может быть материнской фазой для зародыша ингибитора. Рассмотрена кинетика зародышеобразования и эволюция зародышей, обусловленная изменением материнской фазы.

Ключевые слова: зародыш, гетерогенность, флуктуация, энергетическая неоднородность, материнская фаза, статистический разброс, эволюция зародыша.

1. Введение

Металлам и сплавам термодинамически выгодно перейти в ионное состояние, т.е. раствориться в среде с ионной проводимостью. Такими средами являются растворы электролитов, распространённые во многих сферах человеческой деятельности. Затормозить эти спонтанные процессы рентабельными способами весьма трудно. Но легко оценить величину наносимого ими ущерба, сравнимого по американской статистике с военными расходами. Например, если поверхность S металла не защищена, то в зависимости от агрессивности среды, её температуры и других условий в течение года могут раствориться многие сотни моноатомных слоев металлической структуры. Их масса относительно мала, но связанные с этим косвенные экономические потери (т.е. не самой растворившейся массы) несоизмеримо велики и часто катастрофичны.

Закономерности, управляющие разрушением поверхности S , относятся к стыку физики металлов, физики электролитов и физики пограничных явлений. Ему соответствует обилие факторов и параметров, определяющих кинетику разрушения. Их теоретическое изучение развивается поэтому медленно и противоречиво, хотя металлы и сплавы по-прежнему остаются основными конструкционными материалами. Задачи защиты поверхности S решаются в основном эмпирически, используются дорогостоящие материалы и заменители или создаются защитные нанослои.

Механизм разрушения, по крайней мере, двухстадиен. На первой стадии поверхностные ионы металла M^{z+} и анионы электролита образуют адсорбционные комплексы, т.е. большие молекулы, связанные с растворителем. Связь ионов M^{z+} с решёткой ослабляется и через определённое время жизни τ под влиянием фонных колебаний и взаимодействий на второй стадии комплексы переходят в электролит. В их составе от решётки отрываются и ионы M^{z+} . Плотность тока растворения $i \sim \frac{1}{\tau}$. Этот механизм разрушения рассматривается в наших работах.

2. Методы защиты

Одним из основных методов защиты металла является создание на его поверхности S тонких труднорастворимых покрытий (слоев). Их состав, структура, механизм функционирования зависят от его природы, от состава электролита и величины межфазного скачка потенциала ϕ . Он является параметром, определяющим взаимодействие с электролитом и образование слоев. Принципиальная форма вольт-амперной кривой, т.е. зависимость плотности $i(\phi)$ анодного тока растворения от потенциала ϕ приведена на рис. 1. На ней выделены две области I и II, называемые областями слоевой и оксидной пассивности. В этих интервалах значений потенциала ϕ образуются защитные слои, и плотность $i(\phi)$ тока растворения уменьшается соответственно на (1–2) и (5–7) порядков. Можно сказать, что на практике эксплуатируются, в основном, запассивированные металлы и их сплавы. Эти слои термодинамически неравновесны, в них происходят процессы массопереноса, существует сильное электрическое поле.

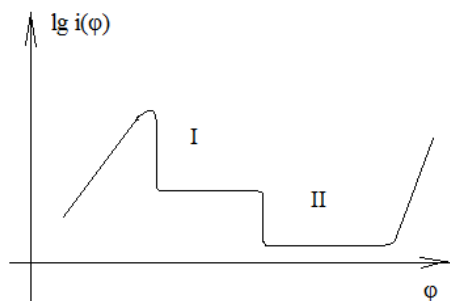


Рис. 1. Вольт-амперная кривая, зависимость плотности $i(\phi)$ анодного тока растворения от потенциала ϕ

При значениях потенциалов области II ионы M^{z+} и анионы O^{2-} электролита при определённых условиях образуют пассивирующий слой со стехиометрией оксида. Кислород внедряется в решётку металла, образуя ячейки M_kO_e , т.е. металл на поверхности S переходит в оксид. На границе с электролитом его ячейки растворяются. Оба процесса взаимно компенсируются и происходят с малой скоростью, чем и обусловлена оксидная пассивация. Её теория изложена в [1].

Область I возникает, если электролит содержит ионные компоненты A^{n-} , способные образовывать с ионами M^{z+} на поверхности S трудно растворимое покрытие со стехиометрией соли A_nM_m , называемое ингибирующим слоем. Ионы M^{z+} участвуют в его структуре при условии $an = zm$. Ионная компонента A^{n-} специально вносится в электролит в качестве добавки и у поверхности S создаётся достаточно большая концентрация C_A ионов A^{n-} . Толщина δ первой, т.е. пограничной с металлом очень важной части слоя, вычисленная ниже, составляет $\delta \sim 10^{-7} - 10^{-5}$ см.

3. Зарождение ингибирующего слоя

Ингибирующий слой образуется как новая фаза [2] по механизму гетерогенного зародышеобразования. Благодаря множественности его центров оно представляется, на первый взгляд, хаотическим, беспорядочным процессом, уловить закономерности которого не совсем просто. Изложим его теоретическую модель, в которой тем не менее определены физические факторы, управляющие механизмом образования и функционирования слоя.

Вначале на поверхности S зарождается пограничная часть слоя, названная первым рядом зародышей. Он служит родственной подложкой, на которой вырастают последующие их ряды. Исходным фактором в образовании подложки служит энергетическая неоднородность поверхности S . Это значит, что плотность i_k токов анодного растворения её различных площадок ΔS_k неодинакова. Источником неоднородности является, например, выход на границу с электролитом граней растворяющихся кристалликов (составляющих структуру любого реального металла) с различным числом межчастичных связей или выход межкристаллитных границ и других структурных неоднородностей. Их активности, т.е. плотности i_k анодных токов различных площадок ΔS_k могут многократно отличаться. Они изменяются случайным образом вдоль поверхности S , т.е. её активность в этом смысле является флуктуирующей величиной.

Флуктуациям активности соответствуют флуктуации концентраций C_M и C_A ионов M^{z+} растворяющегося со скоростью $v = \frac{i}{zF}$ металла и противоионов A^{n-} . Если в объёме ΔV_Φ достаточно большой положительной флуктуации достигается насыщение раствора электролита, то с определённой вероятностью $W(r_p)$ возникает зародыш новой труднорастворимой фазы со стехиометрией молекулы соли $A_a M_m$. Поэтому объём ΔV_Φ флуктуации является для этого зародыша с радиусом r_p материнской фазой. Его специфика состоит в том, что:

- а) зародыш двухкомпонентен; он образован заряженными частицами M^{z+} и A^{n-} , в сильном электрическом поле, влияющем на его кинетику;
- б) источники ионов M^{z+} и A^{n-} пространственно разделены, ибо это площадки ΔS_k растворяющейся поверхности S и окружающий её электролит; этим осложнено формирование материнской фазы;
- в) возникший зародыш экранирует площадку ΔS_k , источник ионов M^{z+} исчезает, электролит в объёме ΔV_Φ затрачивается; т.е. материнская фаза изменяется. Условия равновесия нарушаются и происходит эволюция зародыша, т.е. изменение его радиуса.

Соответственно вначале необходимо решение задач о формировании материнской фазы, т.е. флуктуации ΔV_Φ ; о кинетике образования зародыша в её объёме ΔV_Φ ; об эволюции зародыша вследствие изменения материнской фазы.

3.1. Формирование флуктуации ΔV_Φ

Согласно изложенному поверхность S неоднородна, т.е. состоит из множества различных площадок ΔS_j (граней поликристалликов)

$$S = \sum_j^N \Delta S_j.$$

Каждая из них, анодно растворяясь, генерирует плотность $i_j(\phi)$ тока ионов M^{z+} . Средняя по их множеству плотность $i_0(\phi)$ анодного тока, соответствующая рис. 1, равна

$$i_0(\phi) = \frac{1}{S} \sum_j^N i_j(\phi), \quad (1)$$

и на каждой из них существует достаточная концентрация ионов A^{n-} .

Рассмотрим выступившую в некоторый момент времени t на границу с электролитом площадку ΔS_k с повышенной активностью, т.е. значением плотности $i_k(\phi)$ тока своих ионов M^{z+} , превышающим $i_0(\phi)$ в k раз

$$i_k(\phi) = k i_0(\phi), \quad k \gg 1. \quad (2)$$

Так как значение k может составить десятки и сотни единиц, то концентрация C_M ионов M^{z+} возрастает, и на площадке ΔS_k возникает локальная область электролита с большими концентрациями ионов A^{n-} и M^{z+} , способными образовывать комплексы типа $aA^{-n} + mM^{z+}$.

Относительно всего электролита она представляет его флюктуацию, объём ΔV_{Φ} которой ограничен площадкой ΔS_k и некоторой поверхностью $\sigma(t)$, рис. 2. Вследствие продолжающегося растворения поверхности ΔS_k масса ионов M^{z+} , их концентрация C_M в объёме ΔV_{Φ} увеличиваются, и поверхность $\sigma(t)$ движется из-за увеличения объёма согласно рис. 2. В некоторый момент t_0 в нём достигается насыщение электролита, и с вероятностью $W = W(C_M, C_A)$ возникает зародыш новой фазы со стехиометрией молекул труднорастворимой соли $A_n M_m$. Флюктуация ΔV_{Φ} является для него материнской фазой. Рост объёма ΔV_{Φ} , движение поверхности $\sigma(t)$ и рост концентраций C_M, C_A самосогласуются. Рассмотрим эти процессы считая, что ионы M^{z+} благодаря своей большой концентрации вытеснили из объёма ΔV_{Φ} положительные ионы другого сорта. Поэтому электролит в объёме ΔV_{Φ} является бинарным. Зарядности всех положительных ионов одинаковы, зарядности всех отрицательных ионов также одинаковы.

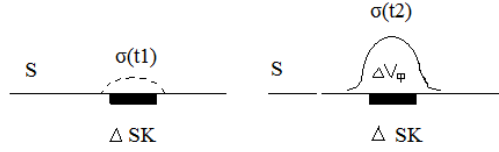


Рис. 2. Растворяющаяся площадка ΔS_k , объём флюктуации ΔV_{Φ} и его граничная поверхность $\sigma(t)$ в моменты времени t_1 и t_2 ; $t_2 > t_1$

3.2. Уравнения ионного массопереноса в объёме флюктуации ΔV_{Φ}

Движение ионов A^{n-} и M^{z+} в объёме ΔV_{Φ} описывается общими уравнениями [3] для их концентраций $C_A(\vec{r}, t)$, $C_M(\vec{r}, t)$ и поля \vec{E}

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_A = 0, \quad \frac{\partial C_M}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_M = 0, \quad zC_M - nC_A = 0. \quad (3)$$

Плотности потоков \vec{j}_A и \vec{j}_M , учитывающие механизмы диффузии и миграции в электрическом поле \vec{E} , равны

$$\begin{aligned} \vec{j}_M &= -D_M \nabla C_M + D_M \alpha_M C_M \vec{E}, & \alpha_M &= \frac{zF}{RT}, \\ \vec{j}_A &= -D_A \nabla C_A - D_A \alpha_A C_A \vec{E}, & \alpha_A &= \frac{nF}{RT}. \end{aligned} \quad (4)$$

Поток ионов M^{z+} , оторвавшихся от поверхности ΔS_k , распространяется в объёме ΔV_{Φ} и в момент t достигает граничную поверхность $\sigma(t)$. Её он не пересекает, так как по определению она является границей объёма. Движение $\sigma(t)$ есть следствие распространения ионов M^{z+} . Их распространение и её движение представляют единый согласованный процесс¹. Такой подход соответствует молекулярно-кинетической теории, не предполагает скорость распространения электродиффузии бесконечной [4]. В действительности она зависит от коэффициентов диффузии, от зарядности ионов и др. Из-за неопределённости формы движущейся поверхности $\sigma(t)$ возможно лишь приближенное решение задачи (3), (4). Учтём, что

¹В принципе можно принять, что граница флюктуации не резкая, а является тонким диффузным слоем. Тогда поверхность $\sigma(t)$ представляет его центральное продольное сечение. В слое быстро изменяются концентрации ионных компонент, и формируется электролит объёма ΔV_{Φ} флюктуации. При этом существенно условие электронейтральности.

отрываясь от площадки ΔS_k в результате фоновых колебаний, ионы M^{z+} движутся нормально к её поверхности. Поэтому примем для упрощения задачи (3), что объём ΔV_Φ является «столбиком» высотой $h(t)$, рис. 3. Следовательно,

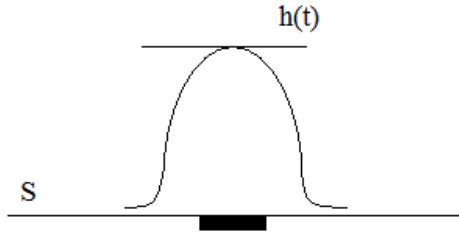


Рис. 3. Упрощённая форма объёма ΔV_Φ флюктуации

$$V_\Phi = h(t) \cdot \Delta S_k \quad (5)$$

Уравнения (3) тождественными преобразованиями сводятся к виду

$$\begin{aligned} C_A = zC, \quad C_M = nC, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C, \\ D_0 = \frac{D_A D_M (z+n)}{nD_A + zD_M}, \quad \operatorname{div} (C \vec{E}) = \frac{D_A - D_M}{D_A n + D_M z} \Delta C \end{aligned} \quad (6)$$

Граничные условия на площадке ΔS_k

$$j_{Ms} = -\frac{ki_0}{zF}, \quad j_{As} = 0, \quad (7)$$

индекс s означает принадлежность величины поверхности ΔS_k . Из (4), (6) и (7) окончательно находим

$$\frac{\partial C_s(t)}{\partial x} = -q(t), \quad q(t) = \frac{ki_0}{zFD_M(n+z)}. \quad (8)$$

На части поверхности $\sigma(t)$ с координатой $x = h(t)$ граничные условия, соответствующие изложенному подходу, запишем в виде

$$C(h(t), t) = C_0, \quad \frac{\partial C(h(t), t)}{\partial x} = 0, \quad (9)$$

C_0 — объёмное значение $C(x)$. Соотношения (6), (7), (8) и (9) представляют в полном виде краевую задачу, описывающую ионный массоперенос в объёме ΔV_Φ , т.е. формирование материнской фазы. Интегрируя (6) в пределах $0 \leq x \leq h(t)$, имеем

$$\frac{d}{dt} [\Omega(t) - C_0 h(t)] = D_0 \left[\frac{\partial C(h(t), t)}{\partial x} - \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} \right], \quad (10)$$

где

$$\Omega(t) = \int_0^{h(t)} C(x, t) dx. \quad (11)$$

Используя (9), решение (6) ищем в виде полинома:

$$C(x, t) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2.$$

Коэффициенты $A_0(t)$, $A_1(t)$, $A_2(t)$ определяются граничными условиями и искомое решение имеет вид

$$C(x, t) = C_0 + \frac{q(t)}{2h(t)} [h(t) - x]^2, \quad C_M = nC(x, t), \quad C_A = zC(x, t). \quad (12)$$

Видно, что на границе $x = h(t)$ условие электронейтральности, как и во всем объеме $\Delta V_\Phi(x, t)$, выполняется. Интегрируя (6) с учётом (12), имеем уравнение для $h(t)$, описывающее движение граничной поверхности флюктуации ΔV_Φ

$$\frac{d}{dt} [q(t) \cdot h^2(t)] = 6D_0q(t), \quad h(0) = 0.$$

Его решение

$$h(t) = \sqrt{6D_0 \cdot \frac{1}{q(t)} \cdot \int_0^t q(\xi) d\xi}.$$

В качестве q используем выражение (8), и тогда

$$h(t) = \sqrt{6D_0t}.$$

Максимальное значение h соответствует моменту $t = \tau$ рождения зародыша, т.е.

$$h_m = \sqrt{6D_0\tau}.$$

Со временем концентрация электролита в объеме флюктуации ΔV_Φ повышается. Его состояние у поверхности S приближается к насыщенному, формирование материнской фазы завершается, и вероятность $W_k \sim \frac{1}{\tau}$ образования зародыша соли A_aM_m на площадке ΔS_k становится достаточной. Рассмотрим кинетику этого процесса.

3.3. Кинетика образования двухкомпонентного зародыша в электрическом поле

Оценим время τ указанного процесса, высоту $h(\tau)$ столбика, т.е. размер флюктуации ΔV_Φ и равновесный радиус r_p зародыша. Вероятность W_p его гетерогенного образования и радиус r_p связаны с изменением $\Delta\mu$ химических потенциалов его компонент (приложение).

$$r_p = \frac{2\sigma V_m \sin \alpha}{\Delta\mu}, \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \quad W_p = W_0 \exp \left[-\frac{\pi\sigma r_{кр}^2 \omega(\alpha)}{3RT \sin^2 \alpha} \right], \quad (13)$$

$$\Delta n_0 = \frac{V_3}{V_M}, \quad V_3 = jr_p^3,$$

где V_3 — объем зародыша; V_M , M — его молярный объем и масса; j — геометрический фактор; Δn_0 — число молей молекул A_aM_m в зародыше. Молярные электрохимические потенциалы μ_{ik} в начальном Н и конечном К (твёрдом) состояниях равны

$$\mu_{Mi} = \mu_{M0} + mRT \ln C_{Mii} + zmF\varphi_{1i}, \quad (14)$$

$$\mu_{Ai} = \mu_{A0} + aRT \ln C_{Aii} - naF\varphi_{2i}, \quad i = N, K,$$

где $\varphi_{ВПГ}$ — потенциал внутренней плоскости Гельмгольца ВПГ. Величина $\Delta\mu = (\mu_{MN} - \mu_{МК}) + (\mu_{АН} - \mu_{АК})$ равна изменению потенциалов при переходе системы из начального Н в конечное К состояние. Согласно (14)

$$\Delta\mu = RT \ln \left[K(\varphi) \frac{C_H}{C_K} \right], \quad C_K = C_{МК}^m \cdot C_{АК}^a, \quad (15)$$

$$K(\varphi) = \exp \frac{Fn\Delta\varphi}{RT}, \quad \Delta\varphi = \varphi - \varphi_{ВПГ}$$

где C_H — поверхностное произведение растворимости соли A_aM_m ,

$$C_M = nC, \quad C_A = zC, \quad C = C_0 + \frac{q(t)}{2h(t)} \cdot [h(t) - x]^2.$$

Индексы К, Н относят величины либо к конечному, либо к начальному состоянию. Согласно (13), (14)

$$r_p = \frac{B}{\ln \left[K(\varphi) \cdot \frac{C_K}{C_H} \right]}, \quad B = \frac{2\sigma V_M}{RT} \sin \alpha, \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \quad (16)$$

$$W_P = W_0 \exp(-Ar_p^2), \quad A = \frac{\pi\sigma\omega(\alpha)}{3RT \sin^2 \alpha}.$$

Видно, что с ростом концентрации C_K равновесный радиус r_p зародыша уменьшается, но зато быстро увеличивается вероятность W_p его возникновения. При этом для рассматриваемых процессов существенно, что среднее значение $C_{M_0}(x, t)$ концентрации ионов M^{z+} возрастает [3] совместно со средним анодным током i_0 . Аналогично и сильное влияние электрического поля. Оно определяется величиной $K(\varphi) \gg 1$, экспоненциально зависящей от анодного потенциала φ и уменьшающей равновесный радиус r_p .

Следуя сказанному выше, вычислим: время τ образования зародыша, считая начало растворения площадки ΔS_k нулевым моментом $t = 0$; максимальный объём $V_\Phi(\tau) = h(\tau) \cdot \Delta S_k$ флуктуации; число Δn_0 молей молекул в зародыше объёмом V_3 .

Приближённо примем, что все количество $Q(t)$ молей ионов M^{z+} , находящихся в конечный момент τ в объёме флуктуации, входят в структуру зародыша (т.е. флуктуация превращается в зародыш). Поэтому $Q(\tau)$ определяется концентрацией $C_M = nC$ (моль/см³) ионов M^{z+} . Согласно (12)

$$Q(\tau) = \int_0^{h(\tau)} nC(x, \tau) dx = n \left[C_0 h(\tau) + \frac{qh^2(\tau)}{6} \right] \cdot \Delta S_k, \quad (17)$$

$$h(\tau) = \sqrt{6D_0\tau}, \quad q = \frac{i_0\kappa}{zFD_M(z+n)}.$$

Вместе с тем

$$Q(\tau) = \frac{i_0 \cdot \kappa \cdot \tau \cdot \Delta S_k}{zF}, \quad (18)$$

причём $Q(\tau) = \Delta n$, а число Δn_0 молей молекул A_aM_m в зародыше равно

$$\Delta n_0 = \frac{1}{m} \Delta n \text{ (моль)}, \quad \Delta n = Q, \quad zm = an.$$

Соотношения (17)–(18) определяют время τ и другие искомые величины (приложение):

$$\tau = \frac{6D_0}{\Omega^2} \left(\frac{(z+n)}{(z+n) - \frac{D_0}{D_M}} \right)^2, \quad \Omega = \frac{i_0\kappa}{zFC_0}, \quad (19)$$

$$V_3 = h(\tau) \cdot \Delta S_k, \quad h(\tau) = \sqrt{6D_0\tau}, \quad V_\Phi = h(\tau) \cdot \Delta S_k.$$

В изложенной теории установлена на количественном уровне зависимость зарождения пограничного слоя ингибитора от коэффициентов поверхностного натяжения σ_{ij} , от произведения растворимости C_H соли A_aM_m , образующей зародыш, и от полевого фактора $K(\varphi)$, определяемого скачком потенциала $\Delta\varphi$. Согласно (13) и (15), уменьшение C_H или, напротив, увеличение скачка $\Delta\varphi$ ведёт к уменьшению радиуса r_p зародыша и, как следствие, к резкому (экспоненциальному) возрастанию вероятности W_p его рождения.

3.4. Взаимодействие зародышей

Реально в каждый момент времени t_k зародыши возникают одновременно на множестве достаточно активных площадок ΔS_k поверхности S . Вследствие затраты анионов A^{n-} на построение их молекулярной структуры происходит обеднение электролита, окружающего каждую площадку ΔS_k . В общем случае возникает дефицит анионов, влияющий на флуктуации и радиусы зародышей. Соответственно, начинается их взаимодействие, т.е. конкуренция за ионные компоненты. Параметр обеднения

$$\xi = \frac{\Delta V_3}{V_3} = \frac{a\rho}{MC_A} \gg 1,$$

где ΔV_3 — объём электролита, V_3 — объём зародыша. Следовательно, в его образовании участвуют даже анионы участков электролита, удалённые от площадки ΔS_k . Таким образом, источник ионов M^{z+} (поверхность ΔS_k) экранируется, источник анионов A^{n-} (окружающий электролит) ими обедняется. В результате концентрации C_{MK} , C_{AK} ионных компонент флуктуируют около средних значений \bar{C}_M , \bar{C}_A , и становятся

$$C_{MK} = \bar{C}_M + \Delta C_{MK}, \quad C_{AK} = \bar{C}_A + \Delta C_{AK}.$$

Каждая флуктуация ΔC_{MK} , ΔC_{AK} порождает отклонение Δr_k радиуса r_k зародыша на площадке ΔS_k от его среднего значения \bar{r} , т.е.

$$r_k = \bar{r} + \Delta r_k.$$

Возникает статистический разброс радиусов r_k . Можно показать, что

$$\bar{r} + \Delta r_k = \frac{B}{\ln \left[\bar{K}(\varphi) \cdot \frac{C_0 + \Delta C_K}{C_H} \right]},$$

причём \bar{r} соответствует условию отсутствия флуктуаций концентрации, т.е. $\Delta C_K = 0$.

$$\bar{r} = \frac{B}{\ln \left[\bar{K}(\varphi) \cdot \frac{C_0}{C_H} \right]}, \quad \Delta r_K = -\frac{\bar{r}^2}{B} \cdot \frac{\Delta C_K}{C_0}.$$

Эта формула определяет статистическое распределение зародышей на площадках ΔS_k в начальный момент t_k . Физически он не выделен, далее индекс « k » у всех величин опустим, момент рождения обозначим τ .

3.5. Эволюция зародышей. Уравнение эволюции

В формуле (16) флуктуации, т.е. величины ΔC и Δr , относятся к моменту τ рождения зародыша. В последующее время $t > \tau$ они изменяются вследствие взаимного влияния. Их радиусы осциллируют совместно с концентрациями. Эти процессы наблюдаются экспериментально [3]. Для описания осцилляций при $t > \tau$, названных ниже эволюцией зародыша, переобозначим

$$\begin{cases} r = \bar{r} + \Delta\rho(t), \\ \Delta\rho(\tau) = \Delta r \end{cases}$$

и получим уравнение эволюции. В плоском случае пишем его в виде

$$\frac{dm(t)}{dt} = v \cdot S (C - C_H), \quad dm(t) = \frac{\rho}{M} dV(t), \quad (20)$$

где $dm(t)$ — количество молей вещества материнской фазы, перешедшее за время dt через поверхность σ зародыша; v — скорость перехода; $dV(t)$ — объём массы

$dm(t)$; ρ и M — её плотность и мольный вес; C ($\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3}$) — концентрация. Из (20) имеем

$$\frac{dV(t)}{dt} = Q \cdot \sigma (C - C_H), \quad Q = \frac{M \cdot v}{\rho}.$$

Для сферы с радиусом R необходим учёт кривизны, т.е.

$$\frac{dV(t)}{dt} = Q \cdot \sigma \left[C - C_H \exp\left(\frac{B_0}{R(t)}\right) \right],$$

$$V(t) = \frac{4\pi}{3} R^3(t), \quad S(t) = 4\pi R^2(t), \quad B_0 = \frac{2\sigma V_0}{RT}, \quad V_0 = \frac{M}{\rho}$$

или

$$\frac{dR(t)}{dt} = Q \cdot \left[C - C_H \exp\left(\frac{B_0}{R(t)}\right) \right]. \quad (21)$$

При равновесии

$$\frac{dR(t)}{dt} = 0, \quad C = C_0 = C_H + \delta.$$

Из (21) получаем правильное выражение равновесного радиуса:

$$R_p = \frac{B_0}{\ln\left(\frac{C_0}{C_H}\right)}.$$

Для зародыша с радиусом $r(t)$ на площадке ΔS основания сферического сегмента (рис. 4)

$$V(t) = \frac{\pi}{3} r^3(t) \cdot \frac{\omega(\alpha)}{\sin^3 \alpha}, \quad (22)$$

$$\omega(\alpha) = (1 - \cos \alpha)^2 \cdot (2 + \cos \alpha), \quad S(t) = 2\pi r^2(t) \cdot \frac{1 - \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}.$$

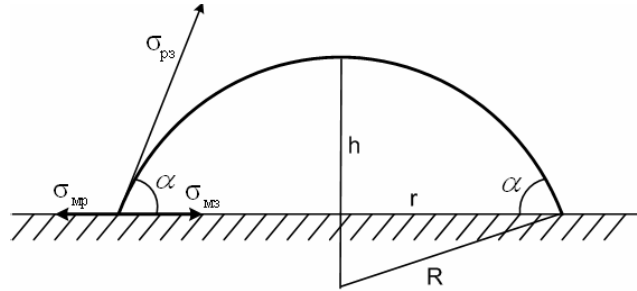


Рис. 4. Зародыш в форме сферического сегмента на металле в растворе электролита (материнской фазе): R — радиус сферы, σ_{MP} , σ_{MZ} , σ_{PZ} — поверхностные натяжения металл–раствор, металл–зародыш, зародыш–раствор. сферическая часть поверхности $S_{сф} = 2\pi R h$, площадь основания сегмента равна $S_{осн} = 2\pi r^2 = \pi R^2 \sin^2 \alpha$, где $r = R \sin \alpha$ — радиус зародыша, $h = R(1 - \cos \alpha)$ — высота шарового сегмента. Из условия $\sigma_{MP} + \sigma_{MZ} + \sigma_{PZ} = 0$, получаем выражение для

$$\cos \alpha : \cos \alpha = \frac{\sigma_{MZ} - \sigma_{MP}}{\sigma, \sigma_{PZ} = \sigma}.$$

Используя (22), искомое уравнение эволюции получаем в виде

$$\frac{dr(t)}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[C(t) - \frac{C_H}{K(\varphi)} \exp\left(\frac{B}{r(t)}\right) \right], \quad (23)$$

$$B = \frac{2\sigma V_0}{RT} \sin \alpha, \quad \bar{Q} = Q \cdot \left[\frac{2(1 - \cos \alpha) \cdot \sin \alpha}{\omega(\alpha)} \right], \quad t > \tau.$$

Поскольку

$$\begin{cases} r(t) = \bar{r} + \Delta\rho(t), \\ C = C_0 + \Delta C(t), \end{cases}$$

то в (23) пишем

$$\begin{cases} \frac{d(\bar{r} + \Delta\rho)}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[C_0 + \Delta C - \frac{C_H}{K(\varphi)} \exp\left(\frac{B}{\bar{r} + \Delta\rho}\right) \right], \\ \frac{d\bar{r}}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[C_0(t) - \frac{C_H}{K(\varphi)} \exp\frac{B}{\bar{r}} \right] = 0. \end{cases} \quad (24)$$

Отсюда

$$C_0 = \frac{C_H}{K(\varphi)} \exp\frac{B}{\bar{r}}, \quad \frac{B}{\bar{r} + \Delta\rho} \approx \frac{B}{\bar{r}} - B \frac{\Delta\rho}{\bar{r}^2}. \quad (25)$$

Для флуктуаций радиусов $\Delta\rho(t)$ из (24), (25) получаем уравнение

$$\frac{d\Delta\rho(t)}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[\Delta C(t) + C_0 \cdot \left(1 - \exp\frac{-B\Delta\rho(t)}{\bar{r}^2} \right) \right],$$

или в линейном приближении

$$\frac{d\Delta\rho(t)}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[\Delta C(t) + C_0 \cdot B \frac{\Delta\rho(t)}{\bar{r}^2} \right].$$

Таким образом, нами рассмотрено гетерогенное образование зародышей ингибитора, возникающих в объёме ΔV_Φ положительных флуктуаций ионных компонент электролита на металлической анодно-растворяющейся поверхности S . Установлены зависимость ΔV_Φ от флуктуаций анодного тока, вероятность возникновения зародышей. Постепенно они заполняют поверхность S , образуя первый, т.е. пограничный слой ингибитора. Он представляет родственную подложку. На основании этого возможно моделирование роста последующих нанослоёв.

4. Приложение

Вероятность W зародышеобразования экспоненциально зависит от изменения ΔF свободной энергии материнской и дочерней фаз:

$$\begin{aligned} W &= W_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right), \quad \Delta F = \Delta F_S - \Delta F_V, \\ \Delta F_V &= \Delta\mu \cdot \Delta n_0, \quad \Delta n_0 = \frac{V_3}{V_M}, \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \end{aligned} \quad (26)$$

где ΔF_V и ΔF_S — объёмная и поверхностная части ΔF ; $\Delta\mu$ и Δn_0 — изменения химических потенциалов фаз и число молей вещества в объёме V_3 зародыша; V_M , M — его мольный объём и вес, ρ — плотность. Примем, что в объёме флуктуации он имеет форму сферического сегмента (рис. 4). Его объём V_3 и поверхность $S_{\text{сф}}$ (вновь образованная) равны

$$\begin{aligned} V_3 &= \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h) = \frac{\pi}{3} r^3 \frac{\omega(\alpha)}{\sin^3 \alpha}, \\ S_{\text{сф}} &= 2\pi R h = \frac{2\pi r^2 (1 - \cos \alpha)}{\sin^2 \alpha}, \quad \omega(\alpha) = (1 - \cos \alpha)^2 \cdot (2 + \cos \alpha). \end{aligned} \quad (27)$$

Кроме того,

$$\begin{aligned}\Delta F_V &= \Delta\mu \cdot \frac{\pi r^3}{3V_M} \cdot \frac{\omega(\alpha)}{\sin^3 \alpha}, \\ \Delta F_S &= S_{\text{сф}}\sigma_{\text{рз}} + S_{\text{осн}}(\sigma_{\text{зм}} - \sigma_{\text{мп}}) = \sigma\pi r^2 \frac{\omega(\alpha)}{\sin^2 \alpha}, \\ S_{\text{осн}} &= \pi r^2, \quad \sigma_{\text{мп}} - \sigma_{\text{зм}} = \sigma_{\text{рз}} \cos \alpha, \quad \sigma_{\text{рз}} = \sigma.\end{aligned}\quad (28)$$

Отсюда в соответствии с (13) определяются изменения свободной энергии ΔF , равновесный (критический) радиус r_p и критическое значение $\Delta F_{\text{кр}}$:

$$\begin{aligned}\Delta F &= \pi \cdot \frac{\omega(\alpha)}{\sin^2 \alpha} \cdot \left[\sigma r^2 - \frac{\Delta\mu}{3V_M} \cdot \frac{r^3}{\sin \alpha} \right], \quad r_p = \frac{2\sigma V_M \sin \alpha}{\Delta\mu}, \\ \Delta F_p &= \frac{\pi\omega(\alpha)}{\sin^2 \alpha} \cdot r_p^2 \cdot \frac{\sigma}{3} = \frac{\pi}{3} \cdot \sigma^3 \omega(\alpha) \cdot \left(\frac{2V_M}{\Delta\mu} \right)^2.\end{aligned}$$

Формула (19) для времени τ и других характерных величин следует из формул (17), (18). Сопоставив их, имеем

$$\begin{aligned}C_0 h(\tau) + \frac{q(\tau) \cdot h^2(\tau)}{6} &= \frac{i_0 \cdot \kappa \cdot \tau}{zF}, \\ h(\tau) &= \sqrt{6D_0\tau}, \quad q = \frac{i_0\kappa}{zFD_M(z+n)}, \quad V_3 = h(\tau) \cdot \Delta S_k.\end{aligned}\quad (29)$$

Отсюда

$$\sqrt{6D_0\tau} = \frac{i_0\kappa}{zFC_0} \cdot \tau \cdot \left(1 - \frac{D_0}{D_M(z+n)} \right)$$

и в соответствии с (19)

$$\tau = \frac{6D_0}{\Omega^2} \left(\frac{(z+n)}{\left(z+n - \frac{D_0}{D_M}\right)} \right)^2. \quad (30)$$

Единственным параметром в (30), характеризующим металл, является $i_0\kappa$, причём от $i_0\kappa$ зависит степень насыщения раствора электролита. Согласно (16), с ростом насыщения равновесный радиус (т.е. величина $h(\tau)$) должен уменьшаться, а вероятность W_p зародышеобразования — увеличиваться. Значения $h(\tau)$, зависящие от $i_0\kappa$ по (29), (30), приведены в табл. 1, 2

Значения $h(\tau)$, зависящие от $i_0\kappa$ по (29), (30)

Таблица 1

$i_0\kappa$, А/см ²	τ , сек	$h(\tau)$, см
10^{-4}	842	$2,23 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	8,42	$2,23 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	0,084	$2,23 \cdot 10^{-4}$
$C_0 = 10^{-2}$ моль/л, $D_0 \sim 10^{-7}$ см ² /сек, $z = 3, n = 2$		

Таблица 2

Оценка значений $V_3 \leq h(\tau) \cdot \Delta S_k$

$\Delta S_k, \text{ см}^2$	$h(\tau), \text{ см}$	$V_3, \text{ см}^3$
10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Литература

1. *Роров Ю. А.* Theory of Interaction of Metals a Corrosive Environment: Monography. — Cambridge International Science Publishing, 1998. — 278 p.
2. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986. — 205 с.
3. *Левич В. В.* Физико-химическая гидродинамика. — М.: Наука, 1972. — 735 с.
4. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. — М.: ГИТТЛ, 1951. — 659 с.

UDC 541.139

Fluctuation Theory of Protective Nanolayers on Metals in the Aggressive Electrolytes

N. A. Kovalchukov, Yu. A. Popov, Yu. P. Rybakov, V. A. Popova

*Department of Theoretical Physics
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklaya str., Moscow, Russia, 117198*

In this article the mathematical model of inhibiting nanolayer is exposed. The latter is formed by the mechanism of heterogeneous germ-formation on energetically non-uniformed surface S of the real anodic dissolution metal. There considered the rise of a fluctuation ΔV_Φ of electrolyte on the surface S . Their saturation by the ions components is described by the classical equations of the ionic mass transfer. Every volume ΔV_Φ can be a mother phase for the germ of inhibitor. There considered the kinetics of germ-formation and the evolution of germ given by the change of the mother phase.

Key words and phrases: germ, heterogeneity, fluctuation, power heterogeneity, mother phase, statistical dispersion, evolution of germ.