

На правах рукописи

УДК 541.132

Попова Вера Анатольевна

Флюктуационная теория образования ингибирующего слоя
на поверхности металлов в агрессивной внешней среде.

Специальность 01.04.02 – «Теоретическая физика»

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре теоретической физики
факультета физико-математический и естественных наук
Российского университета дружбы народов

Научные руководители: – доктор физико-математических наук, профессор Попов Юрий Андреевич
– доктор физико-математических наук, профессор Рудой Юрий Георгиевич

Официальные оппоненты:

– доктор физико-математических наук,
профессор Аксенов Виктор Лазаревич.
– доктор химических наук,
кандидат физико-математических наук,
профессор Сидоренко Сергей Николаевич

Ведущая организация – Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова (НИФХИ)

Защита диссертации состоится "21" июня 2011 г. в 15 час 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.203.34 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 3, зал № 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского университета дружбы народов по адресу: 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Автореферат диссертации разослан "___" _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Ю.П. Лаптев

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Диссертация посвящена теории образования ингибирующего слоя на поверхности металлов при их взаимодействии с агрессивными растворами электролитов, разрушающими металл. Кинетика анодного растворения металла зависит от различных параметров. Ее закономерности изучаются на стыке физики металлов, физической химии, в том числе растворов, и физики пограничных явлений. Затормозить эти спонтанные, термодинамически выгодные процессы рентабельными способами трудно, и актуальность этой проблемы не уменьшается. Среди большого количества способов противокоррозионной защиты, одним из которых является легирование, наименее дорогостоящим является нанесение лакокрасочных покрытий, однако этот способ не способен полностью решить проблему. Поэтому необходимо улучшать традиционные методы защиты поверхности металла созданием на ней тонких слоев труднорастворимых соединений, уменьшающих скорость ее разрушения на несколько порядков. Для этого необходимо изучить механизм образования и функционирования этих слоев.

Хорошо известно, что существует два основных вида пассивности: адсорбционная и пленочная. Среди второго вида можно выделить оксидную (уменьшающая ток растворения на 5 – 7 порядков) и солевую (на 2 – 3 порядка). Оксидная пассивность изучена достаточно хорошо, а механизм солевой пассивации изучен не до конца. Существующие теории солевой пассивации металла ограничены адсорбционными представлениями. Обобщая эти модели, представлена теоретическая модель образования и функционирования ингибирующего слоя, а также раскрыт механизм солевой пассивации.

Создание теоретической модели образования защитного слоя на поверхности металлов в агрессивной внешней среде необходимо для разработки рентабельных мер торможения процесса разрушения поверхности металла. Этим определяется актуальность темы диссертации.

Цель диссертационной работы. Разработанная теория образования защитного слоя должна объяснять следующие вопросы:

- установить закономерности гетерогенного зарождения двухкомпонентных зародышей соли, обусловленные положительными флуктуациями анодного тока растворения;
- определить изменение состава объема электролита (материнской фазы) после образования зародышей солевого слоя, вследствие ограниченности объема зарождающейся солевой фазы (объема флуктуации ΔV_ϕ) и затраты ионных компонент на его структуру;
- раскрыть механизм формирования солевого слоя и специфику его функционирования, в частности объяснить нестабильность во времени его структуры (динамизм).

С этой целью необходимо рассмотреть уравнения взаимной диффузии анионов раствора электролита и катионов растворяющегося металла в слое с учетом сильного электрического поля.

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы определяется следующим:

- уравнения диффузии адаптированы для случая ионного массопереноса в объеме флуктуации с учетом электрического поля \vec{E} ;
- для рассматриваемого процесса выведены выражения мольных электрохимических потенциалов с учетом энергий дегидратации и энергии связи ионов с подложкой;
- с использованием выражения электрохимических потенциалов в явном виде получены зависимости радиуса равновесного зародыша от концентраций ионных компонент, энергии дегидратации, напряженности электрического поля и анодного потенциала;
- путем решения уравнения ионного массопереноса, получена функциональная зависимость концентрации ионов от истинной плотности анодно-

го тока, концентраций ионных компонент, коэффициентов диффузии, зарядности ионов и пористости слоя на границе слоя с электролитом;

- объяснен динамизм структуры слоя, получено условие его равновесия с электролитом и уравнение его толщины как функции различных параметров (коэффициентов диффузии ионов металла и компонентов электролита, зарядности ионов, пористости слоя и др.).

- установлено существование неустраняемой пористости структуры солевого слоя, ограничивающей его защитные свойства.

Достоверность результатов. Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается строгими математическими доказательствами, согласованностью литературных экспериментальных результатов с собственными теоретическими выкладками.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы для разработки научно обоснованных способов противокоррозионной защиты металлических конструкций. В частности, при разработке способа защиты путем формирования солевого слоя может быть использован развитый в работе механизм его образования. Вычислены линейные размеры объемов флюктуаций, радиусы зародышей в зависимости от величины флюктуации тока, что согласуется с размерами кристаллитных зерен. Показано, что специфика солевой пассивации состоит в образовании зародышей в малом объеме флюктуации. Объяснен динамизм структуры слоя. Разработан метод гомогенного приближения, который позволил вычислить средние потоки ионных компонент и установить уравнение для толщины слоя. В целом в работе раскрыт механизм солевой пассивации. Это создает возможность поиска пути целенаправленного влияния на защитные свойства пассивирующего слоя.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались:

– на XLV, XLVI Всероссийских научных конференциях по проблемам математики, информатики, физики, химии (Москва, Российский университет дружбы народов, 2009, 2010 г.г.);

– XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием)(Нальчик, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, 2010г.);

– VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Учреждения Российской академии наук Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2010г.);

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 работах. Из них 4 статьи в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, 4 публикации в материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Объем диссертационной работы составляет 117 страниц, работа содержит 7 рисунков, 3 таблицы, список литературы насчитывает 103 наименования.

Содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность выбора темы, приводится обзор литературы, относящейся к теме диссертации. Формируется цель работы, отмечается ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе излагается электрохимическая кинетика анодных процессов на энергетически неоднородной поверхности металла S , учитывающей экспериментальные данные [1 – 6] о флуктуациях плотности тока при

анодном растворении. Рассмотрена кинетика образования зародыша. Вычислены их радиусы, линейные размеры объемов ΔV_k , время образования зародышей τ_k и время существования флуктуации тока τ_z в зависимости от межфазного скачка потенциала, концентрации ионных компонент и параметров кристаллитной структуры металла.

В реальности поверхность металлов S в силу ее энергетической неоднородности, которая обусловлена, например, его кристаллитной структурой, межзерновыми границами и др., может быть представлена в виде:

$$S = \sum_k \Delta S_k, \quad i_k(\varphi) = \beta_k i_0(\varphi)$$

где φ – анодный потенциал, $i_0(\varphi)$ – средняя на поверхности S (измеряемая) плотность флуктуирующего тока, $i_k(\varphi)$ плотность тока на k -ой площадке, β_k описывает его флуктуации, т.е. отклонение $i_k(\varphi)$ от $i_0(\varphi)$.

В зависимости от токов на S флуктуируют и концентрации C_M , C_A растворяющихся ионов металла M^{z+} и анионов электролита A^{n-} . При достаточно больших (положительных) флуктуациях тока ($\beta_k > 1$) концентрации C_M и C_A достигают уровня насыщения. И тогда области ΔV_k можно рассматривать как материнские фазы, в которых с определенной вероятностью W образуются двухкомпонентные зародыши соли $A_a M_m$. Концентрации C_M , C_A этих компонент удовлетворяют условию электронейтральности и выражаются через приведенную концентрацию $C(\vec{r}, t)$ которая определяется стандартным уравнением электродиффузии

$$\begin{cases} C_M = nC(\vec{r}, t), \quad C_A = zC(\vec{r}, t) \\ C(\vec{r}, t) = \frac{C_M}{n} = \frac{C_A}{z} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C, \quad D_0 = \frac{D_M D_A (n+z)}{(nD_A + zD_M)} \\ \frac{\partial C_s}{\partial x} = -q(t), \quad q(t) = \frac{\beta_k i_0}{zFD_M (n+z)} \\ j_{M\Sigma} = j_{A\Sigma} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Эти уравнения описывают ионный массоперенос в объеме флюктуации ΔV_ϕ . граничная поверхность ΔV_ϕ подвижна и представима лишь качественно. Упрощая, учтем, что диффузионный поток M^{z+} после их отрыва от поверхности ΔS_k локализован вдоль нормального к ней направления по оси ОХ, влияя тем самым на форму объема ΔV_ϕ флюктуации. Приближенно она подобна столбику высотой $h(t)$ и

$$V_\phi = h(t) \cdot \Delta S_k \quad (2)$$

Поэтому движение ионов можно считать одномерным и задача (1) упрощается

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, & \frac{\partial C_S(t)}{\partial x} &= -q(t), \\ C(h(t), t) &= C_0, & \frac{\partial C(h(t), t)}{\partial x} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где C_0 – объемное значение приведенной концентрации. В (3) предполагается, что ионы M^{z+} растворяющейся поверхности ΔS_k не выходят за пределы области $x < h(t)$ и распределены в ее объеме ΔV_ϕ . Они распространяются лишь вследствие движения ее границы $x = h(t)$. Поэтому флюктуации ΔV_ϕ определяется функцией $h(t)$. Решая (3) находим выражение для $h(t)$, а именно

$$h(t) = \sqrt{6D_0 \frac{1}{q(t)} \int_0^t q(\tau) d\tau} = \sqrt{6D_0 t} \quad (4)$$

Максимальное значение h соответствует моменту $t = \tau$ рождения зародыша, $h_m = \sqrt{6D_0 \tau}$. На его структуру затрачиваются ионы объема ΔV_ϕ , поверхность ΔS_k экранируется. Следовательно, материнская фаза изменяется или вообще исчезает.

Мольные электрохимические потенциалы $\Delta \mu_{ik}$ i -й компоненты в начальном H и конечном K состояниях, (причем $i = M$, A соответствует ионам M^{z+} , A^{n-})

$$\mu_{MH} = \mu_{M0} + mRT \ln C_{MH} + zF\phi_{MH} \quad (5)$$

$$\mu_{MK} = \mu_{M0} + mRT \ln C_{MK} + zF\phi_{MK} + mE_M + m\psi_M$$

$$\mu_{AH} = \mu_{A0} + aRT \ln C_{AH} - nF\varphi_{AH}$$

$$\mu_{AK} = \mu_{A0} + aRT \ln C_{AK} - nF\varphi_{AK} + aE_A + a\psi_A \quad (5)$$

$$\varphi_{MH} = \varphi_{MK} = \varphi, \quad \varphi_{AH} = \varphi_{B.П.Г.}, \quad \varphi_{AK} = \varphi$$

с учетом дегидратации и энергии ψ связи ионов с подложкой. Изменение электрохимических потенциалов

$$\Delta\mu = RT \ln \left[K(\varphi) \cdot \frac{C_K}{C_H} \right],$$

$$K(\varphi) = \exp \left[\frac{Fn\Delta\varphi - (mE_M + aE_A) - (m\psi_M + a\psi_A)}{RT} \right] \quad (6)$$

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{B.П.Г.}$$

$$C_K = C_{MK}^m \cdot C_{AK}^a, \quad C_H = C_{MH}^m \cdot C_{AH}^a$$

Поскольку форма образовавшегося зародыша в объеме ΔV_ϕ флюктуации не известна, то примем, что он имеет форму сферического сегмента (рис. 1) и форму цилиндра (рис.2).

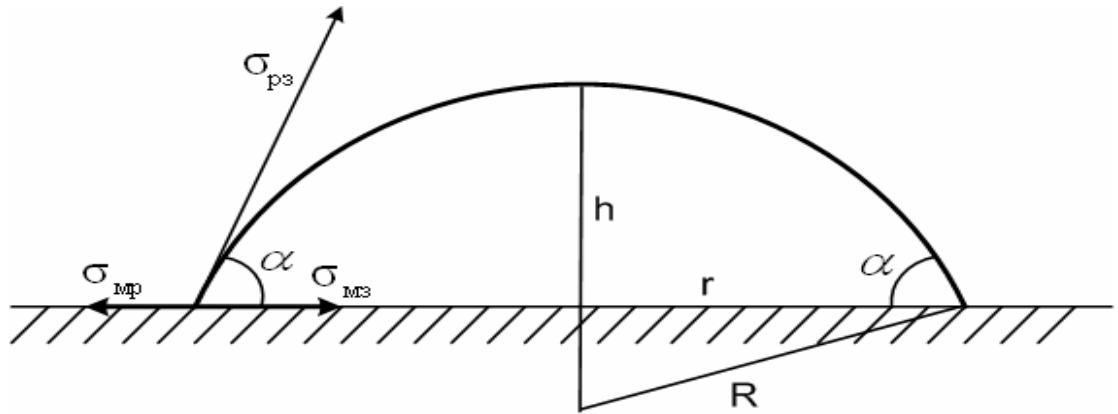


Рисунок. 1. Зародыш в форме сферического сегмента на металле в растворе электролита (материнской фазе): R – радиус сферы, $\sigma_{мр}$, $\sigma_{мз}$, $\sigma_{рз}$ – поверхностные натяжения металл – раствор, металл – зародыш, зародыш – раствор. Сферическая часть поверхности $S_{сф} = 2\pi R h$, площадь основания сегмента зародыша 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 $\sigma_{мр}$

+ $\sigma_{мз} + \sigma_{рз} = 0$, получаем выражение для $\cos \alpha$: $\cos \alpha = \frac{\sigma_{мз} - \sigma_{мр}}{\sigma}$, $\sigma_{рз} = \sigma$.

И тогда его радиус в первом случае определяется следующим образом

$$r_p = \frac{B}{\ln \left[K(\varphi) \cdot \frac{C_K}{C_H} \right]}, \quad B = \frac{2\sigma V_M}{RT} \sin \alpha, \quad V_M = \frac{M}{\rho}, \quad (7)$$

и с вероятностью

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

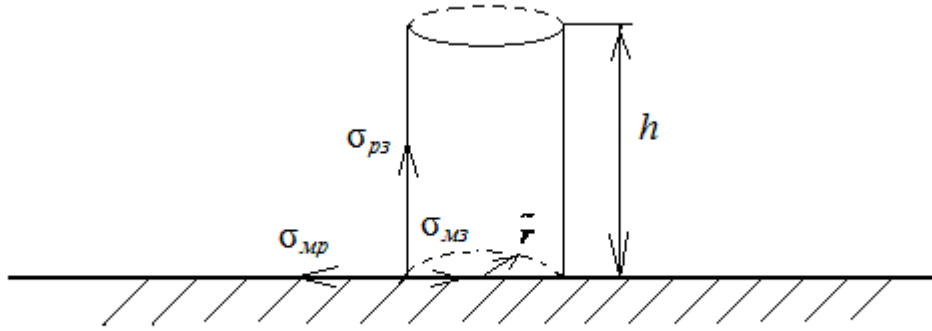


Рисунок 2. Зародыш в форме цилиндра на металле в растворе электролита (материнской фазе): \tilde{r} – радиус зародыша, σ_{mp} , σ_{ms} , σ_{ps} – поверхностные натяжения металл – раствор, металл – зародыш, зародыш – раствор. h – высота цилиндра.

А во втором случае

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{B}}{\ln \left[K(\varphi) \cdot \frac{C_K}{C_H} \right]}, \quad \tilde{B} = \frac{\sigma V_M}{RT}, \quad V_M = \frac{M}{\rho}. \quad (8)$$

С вероятностью

$$W_p = W_0 \cdot \exp(-\tilde{A}\tilde{r}h), \quad \tilde{A} = \frac{\pi\sigma}{RT}.$$

Так же вычислено время образования зародыша на активной площадке ΔS_k

$$\tau_k = \frac{6D_0}{\Omega^2} \frac{(z+n)^2}{\left(z+n - \frac{D_0}{D_M} \right)}, \quad \Omega = \frac{i_0\beta_k}{zFC_0} \quad (9)$$

$$\tau_k \approx 0,93 \text{ сек}$$

А также время жизни флуктуации (время растворения зерна)

$$\tau_3 = \frac{z^2 F l}{\beta_l i_0 a^3 N_{av}} \approx 55,5 \text{ сек} \quad (10)$$

Таким образом, на активной площадке успевает образоваться зародыш, т.е.

$$\tau_3 > \tau_k$$

Во второй главе диссертации рассмотрена эволюция зародышей вследствие обеднения электролита ионными компонентами и взаимодействия ближайших соседей. Получено уравнение эволюции.

Реально в каждый момент времени t_k зародыши возникают одновременно на множестве достаточно активных площадок ΔS_k поверхности S . Источник ионов M^{z+} (т.е. поверхность S) экранируется, а источник ионов A^{n-} (т.к. окружающий электролит) ими обедняется. Этим обуславливается взаимное влияние ближайших соседних зародышей. В результате их концентрации C_{Mk} , C_{Ak} ионных компонент флуктуируют возле своих средних значений \bar{C}_M , \bar{C}_A , т.е.

$$C_{Mk} = \bar{C}_M + \Delta C_{Mk},$$

$$C_{Ak} = \bar{C}_A + \Delta C_{Ak}.$$

Каждая флуктуация ΔC_{Mk} , ΔC_{Ak} порождает случайное отклонение Δr_k радиуса r_k зародыша на площадке ΔS_k от его среднего значения \bar{r} по всем площадкам, т.е.

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

Следовательно, возникает статистический разброс радиусов. Уравнение эволюции с учетом кривизны поверхности зародыша радиуса r

$$\frac{d(\Delta \rho(t))}{dt} = \bar{Q} \cdot \left[\Delta C(t) + C_0 \cdot B \frac{\Delta \rho(t)}{\bar{r}^2(t)} \right] \quad (11)$$

$$r = \bar{r} + \Delta \rho(t).$$

Непрерывное анодное растворение поверхности S металла и подвод ионных компонент из объема раствора электролита обуславливает преимущественный рост зародышей. Постепенно они заполняют поверхность S , образуя первый слой ингибитора, который служит родственной подложкой для его последующего роста.

В третьей главе получены уравнения заполнения поверхности металла равновесными и неравновесными зародышами. Рассмотрена роль флуктуаций на поверхности анодно-растворяющегося металла. Показано, что флуктуации обеспечивают механизм стационарного функционирования ингибирующего слоя.

На поверхности S металла возникают как равновесные, так и неравновесные (докритические) зародыши, распределенные по размерам согласно рис. 3. Поэтому примем, что поверхность S состоит из трех частей: $S_p(t)$, $S_n(t)$, $S_0(t)$, то есть

$$S = S_p(t) + S_n(t) + S_0(t)$$

Части $S_p(t)$, $S_n(t)$ покрыты равновесными и неравновесными зародышами; часть $S_0(t)$ остается свободной, не экранированной от электролита.

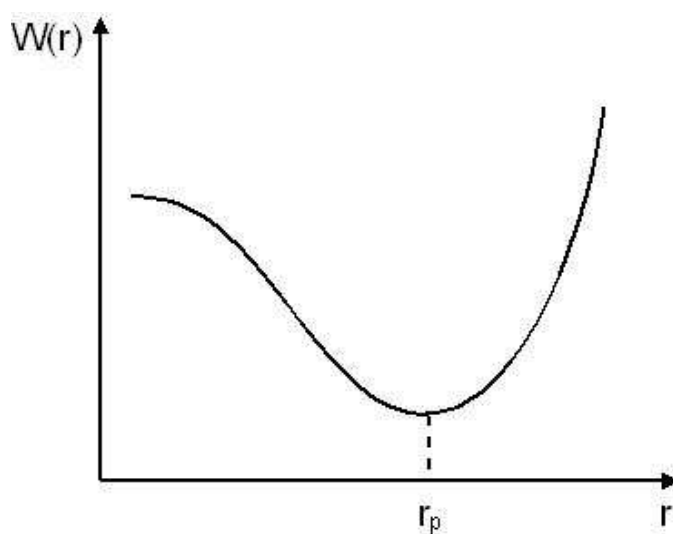


Рис. 3. Распределение числа зародышей по размерам.

В случае отсутствия свободной части поверхности S_0 , зародыши заполнили бы поверхность S металла, экранируя тем самым источник ионов M^{z+} . Вследствие их эволюции, через некоторый промежуток времени t , этот слой должен раствориться. В результате появится доступ активирующих анионов A^{n-} к поверхности S металла и с некоторой вероятностью W_p образуются новые зародыши соли. Таким образом, должен был бы наблюдаться периодический процесс заполнения поверхности металла защитным солевым слоем и его растворение. Однако вместо этого в эксперименте в [1] обнаружено «копшение» кристалликов, их пульсации, соответствующие «мерцаниям» не только на поверхности S , но и во всем объеме слоя. Это говорит о том, что свободная часть S_0 поверхности не может находиться в одном ее месте. Действительно если это было бы так, то на поверхности металла возникли «дырки», что не соответствует эксперименту [1].

Все части изменяются со скоростью

$$\begin{cases} \frac{dS_p(t)}{dt} = \frac{dS_{p1}(t)}{dt} + \frac{dS_{p2}(t)}{dt}, \\ \frac{dS_n(t)}{dt} = \frac{dS_{n1}(t)}{dt} + \frac{dS_{n2}(t)}{dt}, \\ \frac{dS_0(t)}{dt} = -\frac{d}{dt}(S_p + S_n), \end{cases} \quad (12)$$

где $\frac{dS_{p1}(t)}{dt}$, $\frac{dS_{n1}(t)}{dt}$ – скорости изменения частей $S_p(t)$, $S_n(t)$ поверхности вследствие их заполнения зародышами, возникшими в текущий момент времени t ; $\frac{dS_{p2}(t)}{dt}$, $\frac{dS_{n2}(t)}{dt}$ – скорости изменения частей $S_p(t)$, $S_n(t)$ вследствие эволюции всех зародышей

Произведя ряд вычислений, запишем уравнения (12) в виде

$$\begin{aligned} \frac{dS_p(t)}{dt} &= S_0 \cdot \Omega_1 + \frac{dS_{p2}}{dt}, \\ \frac{dS_n(t)}{dt} &= S_0 \cdot R_1 + \frac{dS_{n2}}{dt}, \end{aligned} \quad (13)$$

Выражения для Ω_1 , R_1 , $\frac{dS_{p2}}{dt}$, $\frac{dS_{n2}}{dt}$ не приводятся из-за громоздкости.

В отсутствие флуктуаций, т.е. при $C = 0$, $\Delta r = 0$, получаем что $\frac{dS_{p2}}{dt} = 0$, $\frac{dS_{n2}}{dt} = 0$ и (13) запишется в следующем виде (через степени заполнения поверхности металла зародышами)

$$\begin{aligned}\frac{d\Theta_p}{dt} &= (1 - \Theta_p - \Theta_n) \Omega_1, \\ \frac{d\Theta_n}{dt} &= (1 - \Theta_p - \Theta_n) R_1, \\ \Theta_p + \Theta_n + \Theta_0 &= 1, \\ \Theta_p &= \frac{S_p}{S}, \quad \Theta_n = \frac{S_n}{S}, \quad \Theta_0 = \frac{S_0}{S},\end{aligned}\tag{14}$$

и решение этих уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}\Theta_p &= \frac{\Omega_1}{a} (1 - e^{-at}), \quad \Theta_n = \frac{R_1}{a} (1 - e^{-at}), \quad \text{где } a = \Omega_1 + R_1 \\ \Theta_p(t) + \Theta_n(t) + \Theta_0(t) &= 1.\end{aligned}$$

Согласно (14) $\frac{d\Theta_p}{dt} > 0$, $\frac{d\Theta_n}{dt} > 0$, т.е. положительны. Поэтому функции Θ_p , Θ_n , должны монотонно возрастать и в некоторый момент времени достигнуть максимального значения, т.е. $\Theta_p + \Theta_n = 1$. Это означает что зародыши заполнят всю анодную поверхность S , $\Theta_0 = 0$ и, следовательно $S_0 = 0$, т.е. исчезнет источник ионов M^{z+} , образующих вместе с анионами A^{n-} зародыши. При $\frac{dS_{p2}}{dt} \neq 0$ и $\frac{dS_{n2}}{dt} \neq 0$, т.е. наличии флуктуаций, согласно (3.15) уже $S_0 \neq 0$ и ситуация изменяется на противоположную.

Таким образом, флуктуации служат условием стационарного существования рассматриваемого пограничного ряда зародышей, если только в их структуре участвует ион металла M^{z+} . Это условие необходимо для существования последующих их рядов.

В четвертой главе исследованы особенности структуры защитного слоя, механизм движения в нем ионных компонент и его динамизм, установлено существование в ней неустранимой пористости ограничивающей его защитные свойства. Разработан метод гомогенного приближения.

В ингибирующем слое полный массоперенос сопровождается локальными фазовыми переходами, его структура не находится в статическом состоянии. Она динамична, и каждый ее элементарный объем в произвольный момент времени t является либо жидкой порой, либо заполнен твердой фазой. Средним отношением времен его пребывания в этих состояниях определяется неустраняемая пористость структуры слоя, ограничивающая его защитные свойства, что подтверждается уже упомянутым экспериментом [1 – 5].

Структура слоя характеризуется своей толщиной δ , пористостью $g(x)$, видимой (измеряемой) плотностью $i(\varphi)$ тока растворения. Толщина δ связана с произведением растворимости P формулой

$$C_M(\delta) \cdot C_A = P$$

Пористость определяется долей жидкой фазы в объеме dV слоя

$$g(x) = \frac{dV_{ж}(x)}{dV}.$$

На границе с электролитом

$$g(x) \approx g_S + (1 - g_S) \frac{x}{\delta}.$$

Видимая плотность анодного определяется как количество ионов M^{z+} , переходящих за 1 сек в электролит. Имеем

$$i(\varphi) = g_S i_0(\varphi),$$

где $i_0(\varphi)$ – истинная плотность тока на свободной части S_0 анодной поверхности.

Уравнения ионного массопереноса в слое с локальными фазовыми переходами на стенках пор запишем в виде (введя так называемую приведенную концентрацию $C = \frac{C_A}{z} = \frac{C_M}{n}$)

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D_0 \cdot \Delta C - \omega, \\ \omega &= \frac{q_A}{z} = \frac{q_M}{n}, \quad D_0 = \frac{(z+n)D_M D_A}{nD_A + zD_M}\end{aligned}\tag{15}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}\nabla C_S &= -\frac{g_S^i(\varphi)}{zFD_M(n+z)} \\ E_S &= -\frac{1}{\alpha n} \cdot \frac{1}{C_{AS}} \cdot \nabla C_{AS}.\end{aligned}\tag{16}$$

Уравнения (15), (16) описывают диффузию лишь в поре пространства Ω слоя. Но в целом он представляет двухфазную твердо-жидкую систему и реально проявляется как сплошная гомогенная среда. Поэтому уравнения диффузии в слое в принципе нужно писать в криволинейных координатах с учетом подвижности граничной поверхности Σ и решать их, используя метод так называемого гомогенного усреднения. Уравнения движения частиц усредняются по физически бесконечно малому объему ΔV , который должен содержать множество пор, но быть малым в сравнении с объемом всего солевого слоя.

Произведя гомогенное усреднение уравнений (15), (16) по

$$\Delta V = \Delta V_{жс} + \Delta V_{тв}$$

В гомогенном приближении средняя по всему объему ΔV концентрация

$$C_z(\vec{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} C(\vec{r} + \vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

Однако, фактически объемом интегрирования является лишь жидкая часть $\Delta V_{жс}$, так как в твердой части $\Delta V_{тв}$ концентрация $C = 0$. поэтому

$$C_z(\vec{r}) = gC_u(\vec{r}) = g \frac{1}{\Delta V_{жс}} \int_{\Delta V_{жс}} C(\vec{r} + \vec{\xi}) d\vec{\xi},\tag{17}$$

где $C_u(\vec{r})$ – истинная средняя концентрация (приведенная) в жидкой части $\Delta V_{жс}$ слоя.

Произведя операцию интегрирования (17) почленно к (15), в стационарном случае, а также считая что ионный массоперенос происходит в нормальном относительно S направлении, т.е. по оси ox , имеем

$$\begin{aligned} D_0 \frac{d^2}{dx^2} (g(x) C_u(x)) &= 0, \\ \frac{dC_s}{dx} &= -g_s \frac{i_0(\varphi)}{zFD_M(n+z)} \\ g(x) &= g_s + (1-g_s) \frac{x}{\delta} \end{aligned} \quad (18)$$

Уравнение (18) совместно с уравнением термодинамического равновесия слой – электролит $z^m \cdot n^a \cdot C^2(\delta) = P$ определяют толщину слоя δ .

Решая уравнение (18) получаем выражение для истинной концентрации на границе $x = \delta$, слоя с электролитом.

$$\begin{aligned} C_u(\xi) &= \left[(1-g_s)C_s - g_s^2 \delta \frac{i_0(\varphi)}{zFD_M(z+n)} \right] \frac{\xi}{g(\xi)} + \frac{B}{g(\xi)} \\ \xi &= \frac{x}{\delta}. \end{aligned}$$

Таким образом, получена функциональная зависимость концентрации C_u от истинной плотности анодного тока растворения, концентраций ионных компонент, коэффициентов диффузии, зарядности ионов и пористости слоя.

Основные результаты диссертационной работы следующие:

1. Показано, что на наиболее активных площадках ΔS_k поверхности S , возникают локализованные области ΔV_k электролита в которых образуются двухкомпонентные зародыши труднорастворимого соединения $A_a M_m$, состоящие из ионов M^{z+} растворяющегося металла (катионов) и противоионов A^{n-} (анионов) электролита. Они создают пограничный защитный слой, на котором впоследствии вырастают его новые количества.

2. Вычислены линейные размеры объемов ΔV_k , радиусы зародышей, влияние на них межфазного скачка потенциала, их зависимость от величины флуктуации тока. Вычислено время образования зародышей, установлена его связь с кристаллитной структурой металла, а также время жизни флуктуации тока.
3. Вычислен статистический разброс их радиусов $r_k = \bar{r} + \Delta r_k$, влияющий на диффузию ионных компонент в слое и на его динамичную структуру, следовательно, на его защитные свойства.
4. Показано, что специфика процесса солевой пассивации состоит в образовании зародышей в малом объеме ΔV_k . В нем ионные компоненты затрачиваются на образование зародыша и материнская фаза изменяется. Поэтому возникший зародыш оказывается в неравновесных условиях и начинается его эволюция, рассмотренная в работе (в общеизвестных теориях материнская фаза не изменяется). Приведено уравнение эволюции.
5. Рассмотрены статистические свойства множества зародышей. Показано, что их образование не является монотонным процессом. Их радиусы осциллируют, но непрерывное анодное растворение и подвод анионов из объема электролита обуславливают преимущественный рост зародышей. Постепенно они образуют первый, пограничный с металлом пассивирующий слой соли, покрывающий основную часть поверхности S. Он служит родственной подложкой для роста ее последующих слоев.
6. Динамизм структуры слоя, названный авторами [1] «копошением» кристалликов, обусловлен рассмотренными в работе процессами образования и растворения кристалликов соли на стенках пор, обеспечивающих извилистые пути движения растворяющихся ионов M^{z+} металла и противоионов A^{n-} электролита.
7. Для описания ионного массопереноса в двухфазной твердо – жидкой хаотической структуре солевого слоя разработан метод так называемого го-могенного приближения, позволяющий вычислять средние (измеряемые на эксперименте) потоки ионных компонент и установить уравнения для толщины солевого слоя.

В целом в настоящей работе раскрыт механизм солевой пассивации, который пока – что не был исследован. Это создает возможность поиска пути целенаправленного влияния на защитные свойства пассивирующего слоя.

Публикации основных результатов по теме диссертации

1. Н. А. Ковальчуков, Ю. А. Попов, Ю. П. Рыбаков, В. А. Попова // Флюктуационная теория зарождения защитных нанослоев на металлах в агрессивных электролитах// *Вестник РУДН. Серия Математика. Информатика. Физика.* 2009, № 4, с. 84 – 95.
2. Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, В. А. Попова, В. Н. Чистохвалов // Флюктуационная модель возникновения и механизм функционирования ингибирующего слоя на металлах. III. Уравнения пограничного с металлом слоя ингибитора // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010, том 46, № 3, с. 268 – 271.
3. Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, Г. Н. Шикин, В. А. Попова // Начальная стадия солевой пассивации металлов // *Журнал физической химии.* 2010, том 84, № 12, с. 2341 – 2346.
4. Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, В. А. Попова // Флюктуационная модель механизма функционирования ингибирующего слоя. Динамизм структуры слоя // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011, том 47, № 1, с. 11 – 15.
5. Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, В. А. Попова // Тезисы докладов XLV Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. – М.: Изд-во РУДН, 2009. – с.
6. В. А. Попова // Тезисы докладов XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. – М.: Изд-во РУДН, 2010. – с. 14.

7. В. А. Попова. //Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. – с. 58 – 59.
8. В. А. Попова // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. М.: Интерконтакт Наука, 2010. – с. 181.

Используемая литература.

- [1] M. Keddam, M. Froment, P. Moree, // *Compt. Rend. Acad.* //1961, V. 253, № 22, P. 2529–2531.
- [2] А. И. Сухотин, *Физическая химия пассивирующих пленок на железе*. Ленинград, Химия, 1989 г., 320 с..
- [3] A. Pigedud, H.B. Kirkpatrick // *Corrosion* // 1969, V. 25, № 5, P. 209 – 214.
- [4] R. Alkire, D. Erusberger, T. R. Beck // *J. Electrochem. // Soc.*, 1978, V. 125, № 9, P. 1382 – 1388.
- [5] T.R. Beck // *Ibid.* // 1982, V. 11, P. 2412 – 2418.
- [6] H. Saito, T. Shbata // *Corros. Sci.* // 1979, V. 19, № 10, P. 693 – 708.

Вера Анатольевна Попова

**Флюктуационная теория образования ингибирующего слоя
на поверхности металлов в агрессивной внешней среде.**

Разработана теоретическая модель образования пограничного защитного слоя труднорастворимой соли, формируемого по механизму гетерогенного зародышеобразования на энергетически неоднородной поверхности анодно-растворяющегося металла. Рассмотрена кинетика зародышеобразования и эволюция зародышей, обусловленная изменением материнской фазы. Получены уравнения возникновения и существования ингибирующего слоя на поверхности металла в агрессивной среде, исследованы особенности его структуры, механизм движения в нем ионных компонент, установлено наличие неустраняемой пористости, ограничивающей его защитные свойства.

Vera A. Popova

**Fluctuation theory of the formation inhibiting layer
on metal surfaces in an aggressive medium**

A theoretical model of boundary protection layer of sparingly soluble salt is developed. The latter is formed by the of heterogeneous germ-formation mechanism on energetically non-uniform of the anodic dissolution metal surface. There considered the kinetics of germ-formation and the evolution of germ due to the change of the parent phase. The equations of emergence and existence of protection layer on the metal's surface in aggressive medium are obtained, the features of layer structure, movement mechanism of the ionic components in the layer are investigated, the presence of fatal porosity, limiting its protective properties is established.

Подписано в печать . Формат 60×84/16.

Тираж экз. Усл. печ. л. . Заказ

Типография Издательства РУДН

117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3