

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  $\tau$  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  $\phi$ . 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  $\phi$  приведена на рис. 1. На ней выделены две области I и II, называемые областями слоевой и оксидной пассивности. В этих интервалах значений потенциала  $\phi$  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.

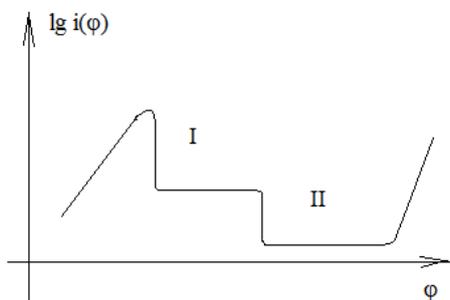


Рис. 1. Вольт-амперная кривая, зависимость плотности  $i(\phi)$  анодного тока растворения от потенциала  $\phi$

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  $\delta$  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  $\Delta S_k$  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  $\Delta S_k$  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  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta S_k$  растворяющейся поверхности  $S$  и окружающий её электролит; этим осложнено формирование материнской фазы;
- в) возникший зародыш экранирует площадку  $\Delta S_k$ , источник ионов  $M^{z+}$  исчезает, электролит в объёме  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta V_\Phi$ ; о кинетике образования зародыша в её объёме  $\Delta V_\Phi$ ; об эволюции зародыша вследствие изменения материнской фазы.

### 3.1. Формирование флуктуации $\Delta V_\Phi$

Согласно изложенному поверхность  $S$  неоднородна, т.е. состоит из множества различных площадок  $\Delta S_j$  (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  $\Delta S_k$  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  $\Delta S_k$  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  $\Delta V_{\Phi}$  которой ограничен площадкой  $\Delta S_k$  и некоторой поверхностью  $\sigma(t)$ , рис. 2. Вследствие продолжающегося растворения поверхности  $\Delta S_k$  масса ионов  $M^{z+}$ , их концентрация  $C_M$  в объёме  $\Delta V_{\Phi}$  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  $\Delta V_{\Phi}$  является для него материнской фазой. Рост объёма  $\Delta V_{\Phi}$ , 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  $\Delta V_{\Phi}$  положительные ионы другого сорта. Поэтому электролит в объёме  $\Delta V_{\Phi}$  является бинарным. Зарядности всех положительных ионов одинаковы, зарядности всех отрицательных ионов также одинаковы.

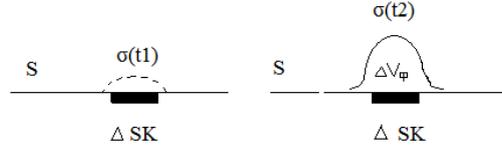


Рис. 2. Растворяющаяся площадка  $\Delta S_k$ , объём флюктуации  $\Delta V_{\Phi}$  и его граничная поверхность  $\sigma(t)$  в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ ;  $t_2 > t_1$

### 3.2. Уравнения ионного массопереноса в объёме флюктуации $\Delta V_{\Phi}$

Движение ионов  $A^{n-}$  и  $M^{z+}$  в объёме  $\Delta V_{\Phi}$  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  $\Delta S_k$ , распространяется в объёме  $\Delta V_{\Phi}$  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 процесс<sup>1</sup>. 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

<sup>1</sup>В 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  $\Delta V_{\Phi}$  флюктуации. При этом существенно условие электронейтральности.

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

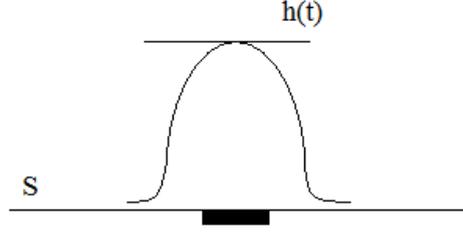


Рис. 3. Упрощённая форма объёма  $\Delta V_\Phi$  флюктуации

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

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  $\Delta S_k$

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

индекс  $s$  означает принадлежность величины поверхности  $\Delta S_k$ . 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  $\Delta V_\Phi$ , 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  $\Delta V_\Phi$

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

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  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta S_k$  становится достаточной. Рассмотрим кинетику этого процесса.

### 3.3. Кинетика образования двухкомпонентного зародыша в электрическом поле

Оценим время  $\tau$  указанного процесса, высоту  $h(\tau)$  столбика, т.е. размер флюктуации  $\Delta V_\Phi$  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;  $\Delta n_0$  — число молей молекул  $A_aM_m$  в зародыше. Молярные электрохимические потенциалы  $\mu_{ik}$  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  $\varphi$  и уменьшающей равновесный радиус  $r_p$ .

Следуя сказанному выше, вычислим: время  $\tau$  образования зародыша, считая начало растворения площадки  $\Delta S_k$  нулевым моментом  $t = 0$ ; максимальный объём  $V_\Phi(\tau) = h(\tau) \cdot \Delta S_k$  флуктуации; число  $\Delta n_0$  молей молекул в зародыше объёмом  $V_3$ .

Приближённо примем, что все количество  $Q(t)$  молей ионов  $M^{z+}$ , находящихся в конечный момент  $\tau$  в объёме флуктуации, входят в структуру зародыша (т.е. флуктуация превращается в зародыш). Поэтому  $Q(\tau)$  определяется концентрацией  $C_M = nC$  (моль/см<sup>3</sup>) 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  $\Delta n_0$  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  $\tau$  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  $\sigma_{ij}$ , 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  $\Delta S_k$  поверхности  $S$ . Вследствие затраты анионов  $A^{n-}$  на построение их молекулярной структуры происходит обеднение электролита, окружающего каждую площадку  $\Delta S_k$ . 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  $\Delta V_3$  — объём электролита,  $V_3$  — объём зародыша. Следовательно, в его образовании участвуют даже анионы участков электролита, удалённые от площадки  $\Delta S_k$ . Таким образом, источник ионов  $M^{z+}$  (поверхность  $\Delta S_k$ ) 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  $\Delta C_{MK}$ ,  $\Delta C_{AK}$  порождает отклонение  $\Delta r_k$  радиуса  $r_k$  зародыша на площадке  $\Delta S_k$  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  $\Delta S_k$  в начальный момент  $t_k$ . Физически он не выделен, далее индекс « $k$ » у всех величин опустим, момент рождения обозначим  $\tau$ .

### 3.5. Эволюция зародышей. Уравнение эволюции

В формуле (16) флуктуации, т.е. величины  $\Delta C$  и  $\Delta r$ , относятся к моменту  $\tau$  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  $\sigma$  зародыша;  $v$  — скорость перехода;  $dV(t)$  — объём массы

$dm(t)$ ;  $\rho$  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  $\Delta S$  основания сферического сегмента (рис. 4)

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

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

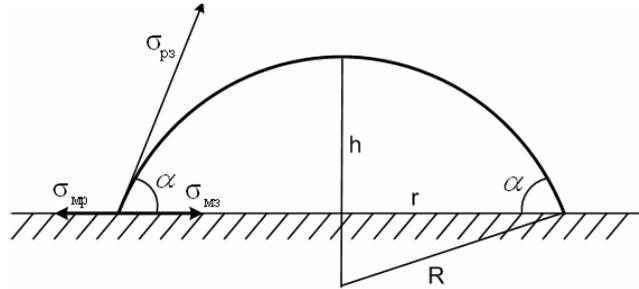


Рис. 4. Зародыш в форме сферического сегмента на металле в растворе электролита (материнской фазе):  $R$  — радиус сферы,  $\sigma_{MP}$ ,  $\sigma_{MZ}$ ,  $\sigma_{PZ}$  — поверхностные натяжения металл–раствор, металл–зародыш, зародыш–раствор. сферическая часть поверхности  $S_{сф} = 2\pi R h$ , площадь 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

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

Таким образом, нами рассмотрено гетерогенное образование зародышей ингибитора, возникающих в объёме  $\Delta V_\Phi$  положительных флуктуаций ионных компонент электролита на металлической анодно-растворяющейся поверхности  $S$ . Установлены зависимость  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta F$  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  $\Delta F_V$  и  $\Delta F_S$  — объёмная и поверхностная части  $\Delta F$ ;  $\Delta\mu$  и  $\Delta n_0$  — изменения химических потенциалов фаз и число молей вещества в объёме  $V_3$  зародыша;  $V_M$ ,  $M$  — его мольный объём и вес,  $\rho$  — 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  $\Delta F$ , 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  $\tau$  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 <sup>2</sup>	$\tau$ , 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 <sup>2</sup> /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. *Popov Y. A.* 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  $\Delta V_\Phi$  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  $\Delta V_\Phi$  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.