

О.В. Шалигін, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко
**Математичний підхід до оцінки локальних фізико-хімічних
йоннообмінних процесів на межі металевий
електрод – електроліт**

*Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, тел. (0482) 29-11-31*

Запропоновано математичний модельний підхід до моделювання фізико-хімічних йоннообмінних процесів на поверхнях металів та сплавів, що розчиняються. Приведено рівняння, що пов'язує густину анодного струму та товщину дифузного шару з поверхневою координатою. Запропоновано рівняння, що дозволяє оцінити концентрацію йонів металу в дифузному шарі. Подібний модельний підхід є корисним для моделювання процесів локальної корозії.

Ключові слова: подвійний електричний шар, дифузний шар, йонний обмін, моделювання поверхневих локальних процесів

Стаття поступила до редакції 07.05.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Згідно з сучасним уявленням про механізми та структуру електроннообмінних та йоннообмінних процесів, що протікають на границі розподілу фаз (тверда поверхня-рідина), термодинамічна ймовірність, швидкість та характер розвитку процесів визначаються станом подвійного електричного шару ПЕШ [1-7]. Тобто стан ПЕШ відіграє саме, що не найсуттєвішу роль та визначає кінетичні аспекти електрохімічних та електрофізичних реакцій на границі розподілу фаз. Структурні властивості ПЕШ необхідно враховувати при прогнозуванні якості гальванічних покриттів, при оцінці та характері розчинення аноду (електроліз з анодом, що розчинюється), також при модельній оцінці масових втрат металу при корозійних випробуваннях [8,9]. У цій роботі ми розглядаємо останній варіант прагматичного застосування математичного модельного прогнозування будови ПЕШ для подальшої оцінки масових втрат металевого матеріалу внаслідок протікання електрохімічних йоннообмінних процесів на твердій металевій поверхні.

Класичні електрохімічні експрес-методи передбачають розрахунок масових втрат матеріалу при протіканні поверхневих електрохімічних процесів за принципом інтегральної апроксимації. Так, при проведенні класичних потенціодинамічних випробувань, які вважаються найбільш об'єктивними і які дозволяють здійснювати розрахунки

електрохімічних параметрів та напівшвидкісного критерію протікання поверхневих процесів розчинення матеріалів, передбачається, що під поляризаційним впливом знаходиться вся поверхня матеріалу [10-12]. Але, як виявляється на практиці, це не завжди так. Цей, достатньо точний, метод передбачає аналіз йоннообмінних процесів, що протікають на поверхні металу – постфактум, тобто після аналізу отриманих потенціодинамічних характеристик. Подібна емпірична оцінка апаратурно передбачає забезпечення можливості реалізації на поверхні металу процесу, в якому беруть участь йони тільки з ПЕШ. Внаслідок примусового зсуву потенціалу виникає значний градієнт концентрації реагентів, що призводить до залучення в електрохімічних реакціях всіх активних іонів в ПЕШ [13]. Але при механо-хімічному підході до аналізу сумісного впливу агресивного середовища та механічних напружень і деформації на характер йоннообмінних процесів, цей метод превалює над багатьма іншими [14,15]. Деякі види локальної корозії (пітингова, міжкристалічна та ін.) не можуть бути дослідженні звичайними методами, тому що весь йоннообмінний процес розчинення металу, зосереджений у вузькій зоні. Загальні втрати маси металу не характеризують дійсну швидкість розчинення металу в тому місці, де процес протікає. В роботах [16,17] запропоновані методи дослідження локальної корозії, що базуються на вимірюванні локального електрохімічного потенціалу та напруженості електричного поля над анодно

зарядженими ділянками поверхні металу, що кородує, тобто там, де здійснюється безпосередня окисація металу та перехід іонів у розчині.

Такі методи вимірювання потенціалу та напруженості електричного поля в електроліті над ділянкою інтенсивного протікання анодних процесів, дозволяють неперервно, не виймаючи зразка з електроліту, контролювати інтенсивність йоннообмінного процесу. Подібний підхід дозволяє неперервно оцінювати дійсну швидкість розчинення металу та відхилення результатів, що носять математично-апріорний характер від емпірично отриманих даних.

Відомо, що пітингова корозія – це типовий випадок електрохімічної корозії, що протікає за гетерогенним механізмом розчинення металу [10-16]. Достатньо швидка диференціація поверхні на катодні та анодні ділянки призводить до перерозподілу густини струму та потенціалу на поверхні. Інтегральне дослідження таких систем не завжди об'єктивно, тому що ми маємо справу зі складною багатоелектродною системою, що являє собою певну кількість ділянок розчинення (анодів) та один великий катод. Становище ускладнюється ще тим, що швидкість йоннообмінних процесів на обох поверхнях змінюється з часом. Цей ефект необхідно враховувати. У цьому зв'язку велике значення має визначення анодного струму, що стікає в електроліт з кожної ділянки. Важливо, також, встановити основні закономірності протікання електрохімічної йоннообмінної реакції на анодних ділянках та іншій частині зразка, що контактує з електролітом. Складність полягає у відсутності експериментальних та розрахункових методів визначення струмів, що стікають з реальних ділянок. Це не дозволяє розрахувати істинну швидкість розчинення металу в діючих пітингах.

Згідно з класичними уявленнями про будову ПЕШ, структура шару, що утворюється на поверхнях металів при розчиненні залежить від багатьох факторів [2,6,8,9,17]. Одним з найбільш суттєвих є специфічна адсорбція йонів, що суттєво впливає на структуру ПЕШ, змінюючи величину, а іноді і знак потенціалу зовнішньої поверхні Гельмгольца [17,18]. Якщо корозійний процес, що протікає, наприклад в нейтральному середовищі диференціювати на анодний (розчинення металевої поверхні) та катодний (відновлення кисню – деполяризатору), то перший має активаційний контроль, другий – дифузний. Зрозуміло, що загальна швидкість визначається інтенсивністю найбільш повільного процесу. Автори [17] пропонують рівняння, що пов'язує макропараметри (поляризаційний опір, диференційну ємність тощо) з мікропараметрами (потенціалом зовнішньої поверхні Гельмгольца) та напівкількісним критерієм швидкості електрохімічної реакції – густиною струму. Подібний підхід носить суттєвий прагматично-розрахунковий характер, і дозволяє розробляти відповідні математичні і фізико-хімічні моделі йоннообмінних процесів на металевих поверхнях під час корозії. Математичні моделі, що запропоновані в [17,18], не

відображають локальності поверхневих процесів.

Побудова апріорно-емпіричної моделі

Класичне уявлення про будову ПЕШ передбачає, що адсорбційний (Гельмгольца) і дифузний (Гуї) шари мають однакові товщини по всій твердій поверхні. Тобто, це вважається очевидним згідно з вибірковою адсорбцією (правило Панета – Фаянса). Але є всі підстави припускати, що при йоннообмінних процесах, що відбуваються під час корозійних процесів ПЕШ на анодних ділянках металевих зразків, може бути не однаковим за товщиною. Так, вимірювання напруженостей електричних анодних полів авторами [16] та результати наших власних дослідів свідчать про те, що потенціали над анодними ділянками не є ізопотенціальними від лінійних параметрів ділянок. Тобто, процеси розчинення протікають більш інтенсивно саме в центрі пітингу і різниця потенціалів катодних (умовно ізопотенціальних) та анодних ділянок найбільша саме в центрі пітинга. Аналіз результатів [16] та математична обробка власних експериментальних даних, дозволяють прийти до висновку, що цей розподіл різниць потенціалів над локальним анодом можна представити функцією:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 \exp(-kx^2), \quad (1)$$

де $\Delta\varphi_0$ – різниця потенціалів катоду та центру анодної ділянки (В); x – горизонтальна координата (м); k – параметр, що математично показує: в якій координаті зміна потенціалу в експоненту разів менша за максимальну (m^{-2}). Якщо припускати, що вісь ординат перпендикулярна до поверхні анодної ділянки і проходить крізь її центр, то графіки функцій розподілу різниць потенціалів нагадують криві розподілу Гаусса. Безумовно таке модельне уявлення справедливо для варіантів круглих анодних ділянок, а правдиво це не завжди так.

Класичні уявлення про будову ПЕШ передбачають, що на внутрішній поверхні шару Гельмгольца знаходяться потенціалвизначаючі йони та якась частка протийонів. Якщо прийняти до уваги, що при наявності різниці потенціалів між катодними та анодними ділянками, виникає мікроелектрорушійна сила, яка призводить до виникнення мікроструму корозії, то неперервність цього процесу повинна передбачати рух йонів. Причому, потенціал – визначаючі йони повинні дифундувати з внутрішньої поверхні адсорбційного шару через дифузний в розчин, в свою чергу крізь шар Гуї протийони дифундують до зовнішньої поверхні шару Гельмгольца. Приймаючи до уваги розміри адсорбційного і дифузного шарів [3-6], припустимо, що процеси взаємодії потенціалвизначаючих йонів з протийонами (наприклад йонами OH^-) здійснюється в дифузному шарі. Згідно з уявленнями про будову дифузійного шару розподіл потенціалу в ньому можна функціонально представити так:

$$\varphi = \varphi_s \exp(-\chi z) \quad (2)$$

де φ_s – потенціал зовнішньої поверхні шару

Гельмгольца (В);

$$\chi = \sqrt{8\pi F^2 \sum_{i=1}^n C_i n_i^2 / \varepsilon \varepsilon_0 R T} \quad - \quad \text{параметр, що}$$

характеризує ефективну товщину дифузного шару ПЕШ (1/м) [4]:

z – координата точки (вважається, що нуль лежить у зовнішній площині Гельмгольца).

Автори [16] використали теорію електричного поля підході для оцінки густини струму розчинення металу (струму, що стікає з аноду). Вони пропонували модуль вектора густини струму розраховувати за формулою:

$$j = \lambda \sqrt{E_T^2 + E_B^2}, \quad (3)$$

де λ – питома електропровідність розчину (См/м); E_T , E_B – горизонтальна та вертикальна складові напруженості електричного поля (В/м).

Якщо в рівнянні (1) різницю потенціалів

розглядати як величину потенціалу у відповідній точці площини (згідно з визначенням поняття потенціалу як роботи, витраченої на перенесення заряду), а $\Delta\phi_0$ інтерпретувати як величину потенціала зовнішньої поверхні Гельмгольца в центрі ділянки локальної корозії, то рівняння (1) буде мати вигляд:

$$\phi = \phi_s \exp(-k_1 x^2) \quad (4)$$

Тут k_1 не обов'язково дорівнює k .

Візьмемо перші похідні потенціалів рівнянь (2) і (4) за аргументами x і z , отримаємо:

$$(d\phi/dx)^2 = 4kx^2 \phi_s^2 \exp(-2kx^2) \quad (5)$$

$$(d\phi/dz)^2 = \chi^2 \phi_s^2 \exp(-2\chi z)$$

Якщо експоненційні доданки функцій (5) розкласти в ряд Маклорена, то (5) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} (d\phi/dx)^2 &= 4kx^2 \phi_s^2 (1 - 2kx^2 + \frac{(2k)^2 x^4}{2!} + \dots + \frac{(-1)^n (2k)^n x^{2n}}{n!}) \\ (d\phi/dz)^2 &= \chi^2 \phi_s^2 (1 - 2\chi z + \frac{(2\chi)^2 z^2}{2!} + \dots + \frac{(-1)^n (2\chi)^n x^n}{n!}) \end{aligned} \quad (6)$$

Очевидно, що ці ряди збіжні або розбіжні в залежності від того, які значення будуть приймати x та z . Будемо вважати, що $x \in (-1/\sqrt{2k}, 1/\sqrt{2k})$ а $z \in [0, 1/\chi]$. Легко можна побачити, що для любого x та z з відповідних проміжків, ряди в правих частинах рівнянь (6) задовольняють умовам теореми Лейбніца. Тобто, при $n \rightarrow \infty$ ряди збіжні і їх частинна сума не перевищує першого члена ряду. Приймаючи до уваги ознаку Д'Аламбера, будемо вважати, що ряди збіжні до перших членів ряду.

Враховуючи (3), отримаємо:

$$j = \lambda \sqrt{4k^2 \phi_s^2 x^2 + \chi^2 \phi_s^2} \quad (7)$$

Як видно з рівняння (7), при постійній густині струму товщина дифузного шару залежить від аргумента x . Але, в реальній ситуації густина струму, що стікає в електроліт не є сталою величиною [16]. Останній факт, що носить суто емпіричний характер, не дає підстав припускати того, що товщина дифузного підшару ПЕШ не може змінюватися за координатними осями. Тобто, густина анодного струму і товщина дифузного шару можуть змінюватися за координатними осями. Все це справедливо для випадку локальної корозії, коли на окремій ділянці можуть змінюватися як геометричні, так і електрохімічні параметри. Під геометричними параметрами розуміємо зміну площини ділянки пітингу.

Оцінку ступеня йонного обміну в дифузному шарі дамо зміною концентрації йонів металу, що

розчиняється в просторі та часі. Для оцінки значення концентрації як функції змінних x , y , z та часу використовуємо класичне диференціальне рівняння дифузії:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (8)$$

де $C = C(x, y, z, \tau)$ – функція, що характеризує концентрацію в кожній точці дифузного шару (моль/м³); x, y, z – змінні за координати (м); τ – час (с); D – коефіцієнт дифузії (м²/с).

Розглянемо дифузну частину ПЕШ як симетричне тіло. Це справедливо, коли ділянка має форму круга (в реальних ситуаціях це не зовсім так, але кожен плоску фігуру можна розглядати як круг еквівалентної площини). У випадку наявності симетрії можна вважати, що другі похідні концентрації за аргументами x та y – рівні між собою; тривимірне просторове нестационарне завдання (8) перетворюється у двовимірне нестационарне завдання:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \left(2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

Розглянемо вихідні і граничні умови. Вихідні умови: $C(0, 0, 0) = C_{\max}$ – максимальна локальна концентрація йонів металу в середині ділянки. Граничні умови: а) $C(x, 0, 0) = f(x)$ ($x \in (-1/\sqrt{2k}, 1/\sqrt{2k})$); б) $C(x, z, 0) = g(x, z)$ ($(x \in (-1/\sqrt{2k}, 1/\sqrt{2k}); z \in [0, 1/\chi])$) – стаціонарний режим дифузії (ситуація, коли концентрація у кожній

точці дифузного шару не змінюється в часі і залежить лише від координат), в) $C(x, z, \tau) = \text{const}$ ($z > 1/\chi$). Остання гранична умова цікава тим, що максимальну товщину дифузного шару і товщину в кожній точці x або y . Можна розглядати як функцію

інтенсивності процесу розчинення і пов'язати з потенціалом зовнішньої поверхні шару Гельмгольца.

Наведемо лише загальне рішення тривимірного завдання (9), що матиме вигляд [20-22]:

$$C(x, z, \tau) = (\alpha(\gamma) \cos(\gamma x) + \beta(\gamma) \sin(\gamma x)) \cdot \exp(-\gamma z) \cdot \exp(-D\gamma^2 \tau) \quad (10)$$

Пошук коефіцієнтів $\alpha(\gamma)$ і $\beta(\gamma)$ здійснюємо з вихідні умови, використовуючи інтеграл Фур'є. $\alpha(\gamma)$ можна розрахувати також за формулою $\alpha(\gamma) = C_{\text{max}}/2$. Коефіцієнти $\alpha(\gamma)$ і $\beta(\gamma)$ мають ту ж саму розмірність, щой концентрація; параметр γ в (м^{-1}). Рівняння (10) дозволяє розраховувати концентрацію йонів металу, що розчиняється, в конкретній точці дифузного шару, а зміна концентрації у часі, дозволяє давати оцінку швидкості процесу. Зрозуміло, що через деякий час режим дифузії стає стаціонарним.

Рівняння (10) не дозволяє оцінювати величину концентрації на межі „шар Гельмгольца – адсорбційний шар” але це завдання, успішно вирішено в [23].

Висновки

1. Рівняння (7) дозволяє оцінювати геометричні параметри дифузного шару ПЕШ за непрямими ознаками, а саме за зміною потенціалу та напруженості електричного поля, що утворене йонами металу на поверхні ділянок розчинення.

2. Рівняння (10) дозволяє оцінювати розподіл концентрації в конкретних точках дифузного шару, та зміну її у часі;

3. У сукупності рівняння (7) та (10) можна використовувати як математичне моделювання фізико-хімічних процесів на ділянках йонного обміну на межі розділу фаз при локальній корозії.

4. Рівняння (7) та (10) дозволяють здійснювати апріорно-емпіричну оцінку інтенсивності процесів, що протікають у порах катодних покриттів.

5. У сукупності рівнянь (7) та (10) з моделями [23] можна прогнозувати ступінь пасивації активної поверхні розчинення йоннообмінних ділянок.

Шалигін О.В. – асистент кафедри фізичної і колоїдної хімії, аспірант.

Калінков О.Ю. – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії.

Тіщенко В.М. – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії.

- [1] Г. Харнед, Б. Оуэн. *Физическая химия растворов электролитов*. Перевод с англ. И.И. Липилина, М.С. Стаханова. Изд-во Иностранной литературы, М. 628 с. (1950).
- [2] Л.И. Антропов. *Теоретическая электрохимия*. Высшая школа, М. 512 с. (1969).
- [3] О.Н. Григоров. *Электрокинетические явления*. Изд-во ЛГУ, Л. 168 с. (1973).
- [4] Н.А. Измайлов. *Электрохимия растворов*. Изд. 3-е, испр. Химия, М. 488 с. (1976).
- [5] С.С. Воюцкий. *Курс коллоидной химии*. – Изд. 2-е, перераб. и доп. Химия, М. 512 с. (1976).
- [6] Б.Б. Даманский, О.А. Петрий. *Электрохимия: Учеб. Пособие для хим. фак. ун-тов*. Высш. шк., М. 295 с. (1987)
- [7] О.В. Білий. *Фізична Хімія*. Фітосоціоцентр, Київ. 364 с. (2002).
- [8] А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа. *Кинетика электродных процессов.*, Б.Н. Кабанов. // Изд-во МГУ, М. 315 с. (1952).
- [9] А.Н. Фрумкин. *Электродные процессы*. Наука, М. 336 с. (1987).
- [10] Г. Улиг, Р. Ревин, Ф. Уинстон. *Коррозия и борьба с ней: Введ. в корроз. науку и технику*. Перевод с англ. А.М. Сухотина и др. Химия, Л. 454 с. (1989).
- [11] Н.П. Жук. *Курс коррозии и защиты металлов: Учебник для студ. металлург. спец. вузов*. Металлургия, М. 407 с. (1968).
- [12] Я.М. Колотыркин. *Металл и коррозия*. Металлургия, М. 88 с. (1985).
- [13] І.М. Дмитрах, В.В. Панасюк. *Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень*. Львівська обласна книжкова друкарня, Львів, 341 с. (1999).
- [14] И.Н. Дмытрах. *Методы определения коррозионно-механических характеристик локального разрушения металлов*. Дис... докт. техн. наук. Львов 340 с. (1992).

- [15] О.А. Єзерська. *Визначення характеристик локальних електрохімічних процесів взаємодії корозійного середовища з поверхнею деформованого металу*. Автореф. дис...канд. техн. наук. Львів, 18 с. (1994).
- [16] И.Л. Розенфельд, И.С. Данилов. Новые методы исследования локальной коррозии // *в сб.: Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 198-203 (1973).
- [17] М. Хома, М. Чучман, Г. Олійник. Вплив пошкоджень на електрохімічну гетерогенність металів // *Фіз.-хім. механ. матеріалів. Спеціальний випуск № 5*. ФМІ, Львів. сс. 55-58 (2006).
- [18] Ю.С. Герасименко. Учет структуры двойного электрического слоя в методе поляризационного сопротивления // *Защита металлов*, 20(6), сс. 898-907 (1984).
- [19] Ю.С. Герасименко, Н.Ф. Кулешов, В.И. Сорокин, М.А. Герасименко. Определение наклона анодной поляризационной кривой железа в нейтральных средах методом поляризационного сопротивления // *Защита металлов*. 21(3), сс. 398-402 (1985).
- [20] Я.С. Бугров, С.М. Никольский. Ряды Фурье. Интеграл Фурье. Глава 4. *Высшая математика*. Наука, М. 448 с. (1981).
- [21] П.П. Коровкин. Ряды Фурье. Глава XIX. *Математический анализ*. Просвещение, М. 448 с. (1972).
- [22] П.Ф. Фильчаков. *Справочник по высшей математике*. Наукова думка, Киев. 731 с. (1974).
- [23] А.Б. Шмидт, В.С. Крылов. Численное моделирование ионного массопереноса при анодном растворении металла // *Защита металлов*, 15 (5), сс. 571-575 (1979).

A. Shalygin, A. Kalinkov, V. Tishenko

Mathematic Approach for Estimation of Local Physic-Chemical Process of Ionic Exchange on the Boundary of Metal Electrode – Electrolyte

*Odessa national academy of food technology,
Kanatnaya st. 112, Odessa, 65039, ph. (0482) 29-11-31*

The mathematical model approach for modeling of physico-chemical process of ionic exchange being on the metal and alloy dissolution surface has been offered. The equation binding anodic current density and thickness of diffusion layer with surface coordinate is presented. The equation estimating the concentration of metals' ions in the diffusion layer is proposed. This model approach is helpful modeling of local corrosion process.

Key words: double electric layer, diffusion layer and ionic exchange, the modeling of surface local process.