

УДК 620.193.01

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОКСИДНОЙ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКЕ СПЛАВА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА “МОЛЕКУЛ” ОКСИДА<sup>1</sup>

© 2000 г. Ю. В. Алексеев

ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва  
Поступила в редакцию 22.12.98 г.

Как первый шаг к разработке теории взаимного влияния компонентов пассивного сплава построена физико-химическая модель взаимодействия компонентов его смешанного оксида, находящегося в равновесии с коррозионным раствором. Модель опирается на разработанную ранее с участием автора кинетико-электростатическую модель пассивного металла и на классическую теорию регулярных растворов и, устанавливая количественные соотношения между концентрациями компонентов в сплаве и их концентрациями насыщения в растворе, служит базой для модели кинетики растворения компонентов пассивного сплава. Обсуждены некоторые общеметодологические аспекты описания взаимодействий в твердом оксиде и соответствующего модифицирования теории регулярных твердых растворов.

## 1. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА НА КИНЕТИКУ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ (КОРРОЗИЮ)

С самого начала зарождения теории пассивирующих пленок было очевидно, что на сплавах (в частности, на основе железа или никеля) они представляют собой смешанные оксиды [1–4]. В последнее время вновь оживился интерес к природе взаимного влияния компонентов на их анодное поведение на поверхности пассивного сплава. Эта проблема сводится по существу к выяснению всех значимых связей между их индивидуальными свойствами, их физико-химическими взаимодействиями в сплаве, в пассивирующем смешанном оксиде и на обеих границах последнего. Попытка теоретически осмыслить твердофазную часть этих связей является целью настоящей работы.

Коррозионные свойства пассивных сплавов с общими закономерностями, присущими пассивному металлу, обусловлены взаимным влиянием компонентов сплава. Первые были достаточно подробно исследованы в работах [5–9]. Автор намерен в дальнейшем опираться на их результаты, включая и самосогласованную кинетико-электростатическую модель растворения пассивного металла.

Попытки адаптации этой модели к пассивным сплавам наталкиваются как на громоздкость ма-

тематического аппарата, обусловленную увеличением числа уравнений, так и на необходимость учета взаимного влияния компонентов. Последний требует использования сведений из области физики и химии твердого тела.

Выделим три группы факторов взаимного влияния компонентов сплавов, требующие детального анализа.

**1. Диффузионный фактор.** Вследствие различий в кинетике растворения компонентов возникает самосогласованное распределение их концентраций в пограничном слое металлической фазы и пассивирующего слоя, так что на границе с раствором состав оксида, определяющий кинетику собственно растворения, будет зависеть от обеих стадий твердофазной диффузии. Некоторые аспекты решения диффузионной задачи для активно растворяющегося сплава, изложенные в [10–15], предполагается реализовать в последующих работах.

**2. Кинетический фактор.** “Химизм” взаимодействия сплава с компонентами раствора, определяющий, в частности, зависимость парциальных скоростей растворения от концентраций этих компонентов и рН, в свою очередь зависит от концентраций компонентов сплава и их взаимодействия между собой.

**3. Термодинамический фактор.** Хотя барьерный оксидный слой как кинетическая фаза [5–9] термодинамически неравновесен, его “интегральные параметры” типа плотности и энергии межатомного взаимодействия не должны существенно отличаться от термодинамически равновес-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-33978 и 99-03-32478а).

ных. Различия таких “локальных” величин, как отклонения от стехиометрии и концентрация точечных дефектов, при определении, скажем, свободной энергии Гиббса, могут, очевидно, рассматриваться как поправки. В данной работе исследуются термодинамические аспекты взаимного влияния компонентов в оксиде.

## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ОКСИДАХ

### 2.1. О природе взаимодействия в “простом” термодинамически равновесном оксиде и способах их описания

Корректно описать взаимодействия в твердофазном оксиде можно лишь в рамках квантовой статистической теории твердого тела. Однако в последнее время в теоретической физике достигнуты некоторые успехи в описании систем, где, в отличие от металлов или полупроводников, электронные спектры обусловлены не только коллективным эффектом (зонная структура), но и частичной локализацией электронов вблизи ионных остовов. В рамках физической химии взаимодействие в подобных системах (в частности, в оксидах) может быть качественно отражено в “химических” терминах. Взаимодействие в оксиде можно считать обусловленным как ионными (например, кулоновскими) силами, так и, частично, ковалентной связью между ионами кислорода и металла. Если степень ионности в оксиде  $\gamma$ , а степень ковалентности  $1 - \gamma$ , то кулоновская энергия взаимодействия может быть рассчитана методом Маделунга (как в ионном кристалле типа  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ). Ковалентную же часть взаимодействия в рамках физической химии вычислить невозможно – это задача физики твердого тела.

### 2.2. Термодинамический подход к описанию простых и смешанных оксидов

Возможность вычислять энергию взаимодействия (энергию связи) позволила бы с соответствующей степенью точности (определяемой упрощениями при вычислении энтропии) вычислить стандартную энергию Гиббса  $\Delta G$  для твердого термодинамически равновесного оксида и, следовательно, описать все его термодинамические свойства. Невозможность определения  $\Delta G$  оксида, как и любых консолидированных систем (жидкость, твердое тело), заставляет рассчитывать  $\Delta G$ , используя таблицы эмпирически найденных термодинамических констант. Однако таблицы редко содержат значения  $\Delta G$  для смешанных оксидов с различными концентрациями компонентов. Следовательно, наша задача – сформулировать термодинамическую модель взаимодействия, которая позволяла бы на основе информации о термодинамических свойствах

простых оксидов рассчитывать свойства смешанных.

### 2.3. Модель взаимодействия и “термодинамические индивиды”

Постановка сформулированной задачи не столь однозначна, как это может показаться. Для решения задачи о взаимодействии нужно, прежде всего, ответить на вопрос, что с чем взаимодействует. Для этого необходимо выбрать объекты взаимодействия или, как их называли Ван-дер-Ваальс и Констамы [16], “термодинамические индивиды”. Эта проблема впервые и очень остро встала при попытках создания модели реальных электролитов, т.е. таких моделей, которые бы учитывали реальные химические взаимодействия между ионами электролита и растворителем и которые (в отличие от чисто электростатической модели Дебая-Хюккеля) могли бы вследствие этого привести к результатам, хотя бы приближенно описывающим экспериментальные данные. В подобных системах при выборе “термодинамических индивидов”, т.е. таких частей системы, которые можно считать “частицами”, возникает неоднозначность. Так, для водных растворов электролитов в качестве частиц можно выбрать и молекулы электролита, и ионы, и гидратированные ионные комплексы и т.п. При этом очевидно, что из такой неопределенности следует прежде всего неопределенность в количестве частиц  $N$  системы, а значит, и в математическом выражении ее энтропии  $S = \frac{N!}{N_1!N_2! \dots}$  ( $N_i$  – частица

$i$ -го сорта) и энергии взаимодействия, так что корректная оценка свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , определяющей все термодинамические свойства системы, становится затруднительной.

Такая ситуация неоднократно приводила разных исследователей к совершенно несопоставимым результатам. Она может показаться безвыходной, что в значительной степени справедливо для таких сложных систем, как электролиты.

В интересующем нас случае смешанных оксидов обосновать выбор “термодинамических индивидов” можно с достаточной для наших целей однозначностью. Однако для решения конкретных задач мы будем делать это различными способами, выбирая в каждом случае тот “термодинамический индивид”, который в данном конкретном процессе ведет себя, как единое целое. Поясним сказанное.

1. Для вычисления свободной энергии Гиббса (и, следовательно, таких величин, как теплота плавления или сублимации) необходимо учитывать ион-ионное и электрон-электронное взаимодействия. В этом случае необходимо выбрать в

качестве “термодинамических индивидов” ионы и электроны.

2. Для описания процессов переноса ионов через оксид можно считать, что “термодинамическими индивидами” являются ионы с эффективным зарядом  $ze\gamma$  ( $z$  – зарядность иона), причем степень ионности  $\gamma < 1$  определяется ион-электронным и электрон-электронным взаимодействиями и при таком подходе является параметром данной системы. Именно таким образом мы поступали в [6–9], решая задачу о миграции ионов в сильном электрическом поле оксидной пассивирующей пленки.

3. Поскольку решение задачи для смешанного оксида мы будем проводить, используя термодинамику смешанного оксида  $a$ , с другой стороны, в [17] и [5–9] было дано обоснование нашей точки зрения о растворении оксида в форме стехиометрически сбалансированных молекул  $MO_{z_i/2}$ , постольку в качестве “термодинамического индивида” в нашей модели взаимодействия мы выберем “молекулы” каждого из компонентов  $M_iO_{z_i/2}$ , где  $M_i$  и  $z_i$  – соответственно катион оксида и его зарядность для  $i$ -го компонента смешанного оксида.

Аналогичный подход был использован при решении задачи о давлении насыщенного пара кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  над водным раствором [18]. Он позволил получить очень хорошее совпадение с экспериментом во всей области концентраций, хотя выбор молекул электролита, тем более сильного, в качестве “термодинамического индивида” может показаться на первый взгляд абсурдным.

При избранном подходе, очевидно, все “внутримолекулярные” взаимодействия в  $M_iO_{z_i/2}$  не рассматриваются, поскольку в интересующем нас процессе молекулы  $M_iO_{z_i/2}$  ведут себя в значительной мере как единое целое, взаимодействуя лишь между собой.

Наша задача состоит в отыскании способа описания таких взаимодействий в термодинамической модели и в последующем ее использовании для исследования кинетики растворения пассивных сплавов.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ “МОЛЕКУЛ” В СМЕШАННОМ ОКСИДЕ

#### 3.1. Применение теории регулярных растворов для описания взаимодействия “молекул” в оксиде

Для описания термодинамических свойств молекулярных жидких или твердых растворов успешно применяется теория регулярных раство-

ров [19, 20]. Основные положения этой теории состоят в следующем.

При вычислении внутренней энергии  $E$  учитываются взаимодействия между ближайшими соседями. Поскольку каждая из “молекул”  $M_iO_{z_i/2}$  электронейтральна, их электростатическое взаимодействие можно рассматривать как диполь-дипольное, т.е. быстро убывающее с расстоянием. В то же время коллективизированные электроны, образующие ковалентную связь, как показывает опыт успешного применения этой модели к металлическим сплавам, могут быть эффективным образом распределены между ближайшими соседними атомами.

Энтропия системы считается равной энтропии идеального раствора (в котором взаимодействие отсутствует), т.е. предполагается, что взаимодействие не изменяет степень упорядоченности системы (впрочем, ее изменения могут быть учтены в виде поправок [19], существенных при низкой температуре). В отношении смешанных оксидов у нас нет дополнительных соображений для отказа от этого положения.

#### 3.2. Свободная энергия Гиббса смешанного оксида

Вычисление свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  проводится с использованием термодинамического соотношения

$$\Delta G = H - TS, \quad H = E - pV, \quad (1)$$

связывающего ее с энтальпией  $H$  (и, следовательно, с внутренней энергией  $E$ , объемом  $V$ ) и энтропией системы  $S$ .

Внутренняя энергия в модели регулярных растворов для бинарной системы имеет вид:

$$E = \frac{nN}{2}(\epsilon_{11}x_1^2 + 2x_1x_2\epsilon_{12} + x_2^2\epsilon_{22}), \quad (2)$$

где  $n$  – число ближайших соседей,  $N$  – число частиц в системе,  $x_i = \frac{N_i}{N}$  и  $N_i$  – мольная доля и число частиц  $i$ -го компонента,  $\epsilon_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ) – энергия парного взаимодействия компонентов  $i$  и  $j$ . Величина  $\frac{E}{N}$  – представляет собой среднее значение внутренней энергии, приходящееся на произвольную частицу раствора.

По аналогии с (2), объем, занимаемый одной частицей, будет равен

$$v = \frac{V}{N} = (v_{11}x_1^2 + 2v_{12}x_1x_2 + v_{22}x_2^2)\frac{n}{2}, \quad (3)$$

где объем, приходящийся на одну произвольную молекулу компонента  $i$ , поделен на сектора объе-

ма  $v_{ij}$ , каждый из которых направлен в сторону соседней молекулы компонента  $j$ , так что суммарный объем всех секторов равен объему  $v_i$  данной молекулы, т.е.

$$v_i = \frac{n}{2}(v_{ii}x_i + v_{ij}x_j), \quad v = v_1x_1 + v_2x_2.$$

Точно так же в (2) сумма парных энергий взаимодействия равна энергии данной молекулы:

$$\epsilon_i = \frac{n}{2}(\epsilon_{ii}x_i + \epsilon_{ij}x_j),$$

$$E = (\epsilon_1x_1 + \epsilon_2x_2)$$

Предположение (3) учитывает, что при взаимодействии происходит увеличение или уменьшение объема, приходящегося на одну молекулу (эффект изменения объема раствора). В общепринятой теории регулярных растворов этот эффект не учитывается.

Подставляя (2) и (3) в (1), получаем аналогичное выражение для энтальпии системы:

$$H = N\frac{n}{2}(\bar{H}_{11}x_1^2 + 2\bar{H}_{12}x_1x_2 + \bar{H}_{22}x_2^2), \quad (4)$$

где  $\bar{H}_{ij} = \epsilon_{ij} - pv_{ij}$  – энтальпия, отнесенная к каждой паре связей  $ij$ , а  $\bar{H}_i = \epsilon_i - pv_i$  – энтальпия, на одну молекулу  $i$ -го компонента.

Энтропия регулярного раствора определяется выражением

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1!N_2!} = k(N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2). \quad (5)$$

Выражение для свободной энергии Гиббса получим, подставляя (4) и (5) в (1):

$$G = N\frac{n}{2}(\bar{H}_{11}x_1^2 + 2\bar{H}_{12}x_1x_2 + \bar{H}_{22}x_2^2) - k(N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2). \quad (6)$$

### 3.3. Химические потенциалы и коэффициенты активности “молекул” в смешанном оксиде

Для описания любого равновесного процесса (в частности, равновесия оксида с раствором) необходимо иметь выражения для химических потенциалов частиц в начальном (в оксиде) и конечном (в растворе) состояниях. Первые находим из (6) согласно соотношениям

$$\mu_{i, \text{Ox}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{P, T, N_j \neq N_i} \quad (7)$$

После достаточно громоздких выкладок получаем из (7)

$$\mu_{1, \text{Ox}} = \frac{n}{2}\bar{H}_{11} + \frac{n}{2}(2\bar{H}_{12} - \bar{H}_{11} - \bar{H}_{22})x_2^2 + kT \ln x_1, \quad (8)$$

$$\mu_{2, \text{Ox}} = \frac{n}{2}\bar{H}_{22} + \frac{n}{2}(2\bar{H}_{12} - \bar{H}_{11} - \bar{H}_{22})x_1^2 + kT \ln x_2,$$

где  $x_1 + x_2 = 1$ ,  $x_1 = \frac{N_1}{N}$ ,  $x_2 = \frac{N_2}{N}$ .

Необходимо подчеркнуть, что выражения (8) удовлетворяют фундаментальному уравнению Гиббса–Дюгема, являющемуся следствием второго закона термодинамики, а именно:

$$N_2 \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + N_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} = 0, \quad (9)$$

которое, к сожалению, часто игнорируется при попытках усовершенствования теории регулярных растворов.

Еще одно замечание относится к различию в объемах молекул. При выводе всех приведенных выше соотношений предполагалось, что объемы молекул различного сорта одинаковы. Если же они существенно различны, то очевидно, что у большей молекулы соседей будет больше. Это обстоятельство удалось учесть в модели Мелвина-Хьюза [20], которую можно использовать в случае необходимости уточнения результатов этой работы (в [18] установлено, что для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  без учета различий в объемах молекул компонентов нельзя объяснить экспериментальные данные).

Выражения (8) удобно преобразовать к виду:

$$\mu_{1, \text{Ox}} = \mu_{1, \text{Ox}}^{(0)} + H_{12}x_2^2 + kT \ln x_1, \quad (10)$$

$$\mu_{2, \text{Ox}} = \mu_{2, \text{Ox}}^{(0)} + H_{12}x_1^2 + kT \ln x_2,$$

в котором более очевиден их физический смысл.

В самом деле, величина  $\mu_{i, \text{Ox}}^{(0)} = \frac{n}{2}\bar{H}_{ij}$  получается из (10) при  $x_i = 1$  и имеет смысл химического потенциала молекул  $\text{M}_i\text{O}_{z_i/2}$  в индивидуальном ок-

сиде. Величина  $H_{12} = \frac{n}{2}(2\bar{H}_{12} - \bar{H}_{11} - \bar{H}_{22})$  является энтальпией смешения. Она характеризует увеличение (при  $H_{12} > 0$ ) или уменьшение (при  $H_{12} < 0$ ) энтальпии в расчете на одну молекулу при замене двух связей 1–1 и 2–2 на связи 1–2. Первый случай ( $H_{12} > 0$ ) соответствует меньшему притяжению при этой замене, т.е. относительному отталкиванию, а второй ( $H_{12} < 0$ ) – большему. Мы будем далее, для краткости, называть  $H_{12}$  энтальпией взаимодействия и говорить, что имеет место (относительное) притяжение при  $H_{12} < 0$  и (отно-

сительное) отталкивание при  $H_{12} > 0$ . В первом случае в системе при смешении выделяется тепло ( $Q_{\text{смеш}} = H_{12} < 0$ ), а во втором – оно поглощается ( $Q_{\text{смеш}} = H_{12} > 0$ ).

Из (10) нетрудно получить выражение для коэффициентов активности  $\gamma_i$  (в рациональных единицах измерения концентраций  $x_i$ ). Действительно, сочетая (10) с определениями активностей  $a_i$ :

$$\mu_{i, \text{Ox}} = \mu_{i, \text{Ox}}^{(0)} + kT \ln a_{i, \text{Ox}}, \quad a_{i, \text{Ox}} = \gamma_i x_i, \quad (11)$$

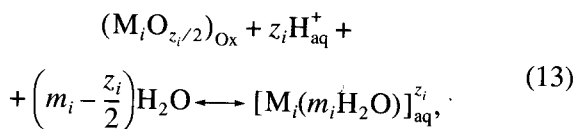
получаем

$$\gamma_1 = \exp\left[\frac{H_{12}x_2^2}{kT}\right], \quad \gamma_2 = \exp\left[\frac{H_{12}x_1^2}{kT}\right], \quad (12)$$

$$x_1 + x_2 = 1.$$

### 3.4. Условия термодинамического равновесия смешанного оксида с раствором

Решение задачи о термодинамическом равновесии имеет для нас вспомогательное значение. Его результаты необходимы для описания растворения оксида и, в конечном счете, коррозии сплава. Будем придерживаться принятой в [5–9] схемы растворения пассивирующей оксидной пленки но, в отличие от [5–9], рассмотрим равновесие процесса:



где  $z_i$  – зарядность катиона металла,  $m_i$  – число молекул воды в гидратной оболочке. Условие равновесия процесса (13):

$$\mu_{i, \text{Ox}} + z_i \mu_{H_{\text{aq}}^+} + \left(m_i - \frac{z_i}{2}\right) \mu_{H_2 O} = \mu_{i, \text{aq}}, \quad (14)$$

где обозначения для химических потенциалов ясны из почленного сопоставления (13) и (14) ( $\mu_{i, \text{aq}}$  – химический потенциал гидратированного катиона  $[M_i(m_i H_2 O)]_{\text{aq}}^{z_i}$ ). Значения  $\mu_{i, \text{Ox}}$  вычислены в (11) и (12). Для растворенных в воде ионов допустим для простоты, что коэффициенты их активности равны 1, а химический потенциал воды будем считать не зависящим от концентрации электролита (допуская это справедливым для малых концентраций). Тогда:

$$\mu_i(H_{\text{aq}}^+) = \mu_{H_{\text{aq}}^+}^{(0)} + kT \ln [H_{\text{aq}}^+] + e\phi,$$

$$\mu_{i, \text{aq}} = \mu_{i, \text{aq}}^{(0)} + kT \ln [M_i(m_i H_2 O)]^{z_i} + ze\phi, \quad (15)$$

$$\mu_i(H_2 O) = \mu^{(0)}(H_2 O),$$

где  $\phi$  – потенциал оксида относительно раствора.

Подставляя (11) и (15) в (14), получаем выражение для закона действующих масс:

$$\frac{[\mu_i^{+z_i}]_{\text{aq}}}{(x_i \gamma_i) [H_{\text{aq}}^+]^{z_i}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^{(0)}}{kT}\right] = K_i, \quad (16)$$

где  $K_i$  – константа равновесия, а  $\Delta G^{(0)} = \Delta G_{\text{fin}}^{(0)} - \Delta G_{\text{init}}^{(0)}$  – разность между свободными стандартными энергиями Гиббса в конечном:

$$G_{\text{fin}}^{(0)} = \mu_{i, \text{aq}}^{(0)}$$

и начальном состоянии:

$$G_{\text{init}}^{(0)} = \mu_{i, \text{Ox}}^{(0)} + z_i \mu_{H_{\text{aq}}^+}^{(0)} + \left(m_i - \frac{z_i}{2}\right) \mu_{H_2 O}^{(0)}$$

(поскольку сумма химических потенциалов всех частиц равна свободной энергии Гиббса).

Учитывая (12), перепишем (16) в другой форме:

$$[M^{z+}]_{\text{aq}} = k_i x_i \exp\left[\frac{H_{12}(1-x_i)^2}{kT}\right] \cdot [H^+]_{\text{aq}}^{z_i} \quad (17)$$

(где  $i = 1, 2$ ), из которой, в частности, видно, что равновесная концентрация ионов  $[M^{z+}]_{\text{aq}}$  изменяется с изменением состава оксида ( $x_i$ ).

### 3.5. Влияние энтальпии взаимодействия на форму зависимости равновесных концентраций катионов в электролите от состава смешанного оксида

В случае идеального твердого раствора молекул оксида, когда смешение оксидов не изменяет свойства каждого из компонентов ( $H_{12} = 0$ ) и при постоянной концентрации ионов  $H_{\text{aq}}^+$ , равновесная концентрация катионов каждого компонента в растворе линейно возрастает с ростом его концентрации в оксиде. Полагая  $K_i [H^+]_{\text{aq}} = c_{i0}$ , получаем из (17) для  $H_{12} = 0$

$$c_1 = [M^{+z_1}]_{\text{aq}} = c_{10} x_1, \quad c_2 = [M^{+z_2}]_{\text{aq}} = c_{20} x_2, \quad (18)$$

где  $c_{i0}$  – равновесная концентрация катионов индивидуального  $i$ -го компонента в растворе ( $x_i = 1$ ), а  $c_i$  – равновесная концентрация катиона в том же растворе при его концентрации в оксиде  $x_i$ .

График зависимости (18) представлен на рисунке а в традиционной для теории растворов форме. На рисунке представлена также зависимость суммарной концентрации  $c_1 + c_2$  катионов компонентов сплава в растворе, которую мы обсудим ниже. Нетрудно видеть и понять, что рисунок а так же, как б и в, полностью аналогичен за-

висимостям давлений насыщенных паров над жидким бинарным молекулярным раствором.

В случае взаимного притяжения компонентов оксида ( $H_{12} < 0$ ) равновесные концентрации каждого из них убывают быстрее, чем при  $H_{12} = 0$ , в соответствии с зависимостями:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10} \exp[h_{12}(1-x_1)^2] \cdot x_1, \\ c_2 &= c_{20} \exp[h_{12}(1-x_2)^2] \cdot x_2, \quad h_{12} = \frac{H_{12}}{kT}, \end{aligned} \quad (19)$$

что отображено на рисунке б. Суммарная концентрация катионов в растворе  $c_1 + c_2$  при достаточно сильном взаимодействии  $|h_{12}| > \bar{h}_{12}$  имеет минимум при составе оксида:

$$x_{1,az} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{h_{12}} \ln \frac{c_{10}}{c_{20}} \right) \quad (20)$$

при условии, что

$$|h_{12}| > \bar{h}_{12} = \ln \frac{c_{10}}{c_{20}} \quad (21)$$

(для определенности считаем, что  $c_{10} > c_{20}$ ).

Подставляя (20) в (19), вычисляем катионные концентрации в электролите, соответствующие максимуму их суммарной концентрации. Оказывается, что:

$$c_{1,az} = Ax_1, \quad c_{2,az} = Ax_2, \quad (22)$$

где  $A = \sqrt{c_{10}c_{20}} \exp \left[ \frac{h_{12}}{4} + \frac{1}{4h_{12}} \ln^2 \frac{c_{10}}{c_{20}} \right]$ .

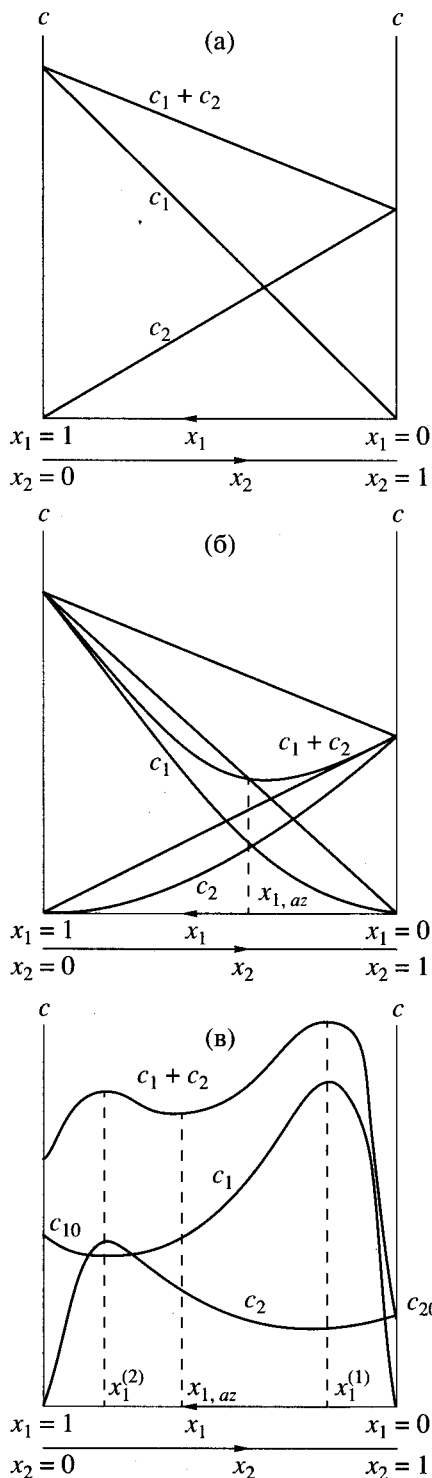
Иначе говоря, поскольку  $A$  одинаково для обоих компонентов, концентрации катионных компонентов пропорциональны соответствующим концентрациям "молекул" в твердом растворе смешанного оксида. Это означает, что состав оксида в точке максимума  $c_1 + c_2$  является азеотропным в полной аналогии с системой жидкий бинарный раствор-насыщенный пар [20].

При взаимном отталкивании ( $h_{12} > 0$ ) зависимости  $c_i$  от  $x_i$  имеют вид:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10} x_1 \exp[(1-x_1)^2 h_{12}], \\ c_2 &= c_{20} x_2 \exp[(1-x_2)^2 h_{12}]. \end{aligned} \quad (23)$$

В этом случае зависимость суммарной концентрации катионов в растворе  $c_1 + c_2$  от состава оксида  $x_i$  может иметь более сложный характер, что обусловлено различием в физической природе твердотельного смешанного оксида при различии в интенсивности сил отталкивания компонентов.

Действительно, при отсутствии теплового движения ( $T = 0$ ) смешение двух отталкивающихся компонентов невозможно. Оно энергетически не выгодно, т.е. такая смесь молекул равновесна



Характерные формы зависимостей концентраций насыщения катионных компонентов электролита  $c_1, c_2$  и  $c_1 + c_2$ , находящегося в равновесии со смешанным оксидом того же катионного состава, вычисленные из уравнений модели твердого раствора "молекул" оксида: а – при энтальпии смешения (взаимодействия)  $H_{12} = 0$  (идеальный раствор); б – при взаимодействии притяжения  $H_{12} < 0$  и наличии азеотропного состава оксида; в – при взаимодействии отталкивания  $H_{12} > 0$ , при  $T > T_{крит}$  (метастабильность) и наличии азеотропного состава оксида.

лишь в случае ее разделения на две индивидуальные фазы. Это, в частности, следует из выражения (10), которое для  $H_{12} > 0$  имеет вид:

$$\mu_{i, \text{Ox}} = \mu_{i, \text{Ox}}^{(0)} + H_{12}(1 - x_i)^2 + kT \ln x_i.$$

При  $T = 0$  для всех составов оксида  $x_i$ , кроме  $x_i = 1$ , химический потенциал компонента в смешанном оксиде больше его значения для индивидуального компонента. Тепловое движение ( $T > 0$ ) позволяет “молекулам” одного из компонентов растворяться в другом, так что для некоторых составов  $x_i$  может оказаться вероятным существование смешанного оксида. Действительно, поскольку  $\ln x_i < 0$  ( $x_i < 1$ ), энтропийный член  $kT \ln x_i$  ( $x_i < 1$ ) в выражении для  $\mu_{i, \text{Ox}}$  отрицателен, так что всегда найдется такой состав  $x_i$ , при котором он будет по абсолютной величине превосходить энтальпийный  $H_{12}(1 - x_i)^2$ , а химический потенциал смешанного оксида  $\mu_{i, \text{Ox}}$  будет меньше химического потенциала индивидуального оксида. При повышении температуры склонность к смешению растет, и при некоторой температуре  $T > T_{\text{крит}}$  оказывается возможным смешение в любых пропорциях. Обрисованная физическая картина, естественно, выявляется и при исследовании зависимости концентрации  $c_i$  катионного компонента в зависимости от его концентрации  $x_i$  в оксиде. Характерный вид зависимости  $c_i(x_i)$  при  $T < T_{\text{крит}}$  приведен на рисунке в. Для исследования характера зависимостей  $c_i$  и  $c_1 + c_2$  от состава оксида  $x_i$  сформулируем условия существования и расположения экстремумов этих функций. Из (23) получаем:

$$\frac{dc_i}{dx_i} = c_{i0} [1 - 2h_{12}x_i(1 - x_i)] \exp[h_{12}(1 - x_i)^2], \quad (24)$$

$$\frac{d(c_1 + c_2)}{dx_1} = [1 - 2h_{12}x_1(1 - x_1)] \times \quad (25)$$

$$\times (c_{10} \exp[h_{12}(1 - x)^2] - c_{20} \exp[h_{12}x_1^2]).$$

Рассмотрим поочередно, исходя из (24) и (25), различные возможные типы зависимостей  $c_i(x_i)$  и  $c_1 + c_2$  от  $x_i$ . Для этого сначала нужно сформулировать критерий, по которому они различаются. Из (24) и (25) видно, что обе производные могут одновременно превращаться в нуль при  $1 - 2h_{12}x_1(1 - x_1) = 0$ , если только корни этого квадратного уравнения действительны, а именно:

$$h_{12} > 2, \quad \frac{H_{12}}{kT} > 2, \quad T > T_{\text{крит}} = \frac{H_{12}}{2k}, \quad (26)$$

$$x_i^{(1,2)} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2}{h_{12}}} \right). \quad (27)$$

Таким образом, (26) определяет критерий смешиваемости компонентов оксида.

С другой стороны, независимо от (26) может существовать корень уравнения (25), обусловленный обращением в нуль второго множителя. Он существует при условии, вытекающем из неравенства (21):

$$h_{12} > h_{12\text{az}} = \ln \frac{c_{10}}{c_{20}}, \quad (28)$$

а его значение

$$x_{1, \text{az}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{h_{12}} \ln \frac{c_{10}}{c_{20}} \right), \quad (29)$$

так же, как при притяжении (24) и (26), соответствует азеотропному составу оксида.

Таким образом, в соответствии с критериями (26), (28) возможна реализация двух различных форм зависимостей  $c_1 + c_2$  от  $x_1$ .

1. При  $T > T_{\text{крит}}$  ( $h_{12} < 2$ ) производные  $\frac{dc_i}{dx_i} > 0$

и  $c_i(x_i)$  – монотонно возрастающие функции. Происходит образование твердого раствора оксидов в любой пропорции. Кривые  $c_1 + c_2$  могут, однако, иметь разные формы:

а) при существенном различии индивидуальных “растворимостей”  $c_{10} \gg c_{20}$  критерий (28) не выполняется, экстремума  $x_{1, \text{az}}$  нет. Поэтому  $c_1 + c_2$  монотонно изменяется от  $c_{10}$  до  $c_{20}$ ;

б) если  $c_{10}$  и  $c_{20}$  достаточно близки, то, в соответствии с (28), существует максимум в точке  $x_{1, \text{az}}$ , определяемый (29).

2. При  $T < T_{\text{крит}}$  ( $h_{12} > 2$ ) на парциальных кривых  $c_i(x_i)$ , согласно критерию (26), существуют

два экстремума, а именно, в точке  $x_i^{(1)}$  – максимум, а в точке  $x_i^{(2)}$  – минимум. Причем максимуму на  $c_1(x)$  соответствует минимум на  $c_2(x)$  и наоборот (рисунок г). На интервале  $x_i^{(1)} < x_i < x_i^{(2)}$  концентрация  $c_i(x_i)$  убывает с возрастанием  $x_i$ . Такое поведение, как можно убедиться из (16), связано с убыванием коэффициента активности “молекул” оксида в твердой фазе  $\gamma_i(x_i)$  при росте  $x_i$ , что невозможно для стабильной фазы. Таким образом, интервал  $[x_i^{(1)}, x_i^{(2)}]$  соответствует наличию в смешанном оксиде метастабильной фазы. В жидких растворах такая ситуация хорошо известна. Там, в силу большой подвижности молекул, такая фаза быстро расслаивается на две стабильные фазы [19], одна из которых (с малым  $x_1$ ) рассматривается как раствор первого компонента во втором, а другая (с малым  $x_2$ ) – как раствор второго в первом. В случае твердотельного смешанного оксида возможности существования метастабиль-

ной фазы или ее расслоения на стабильные должны оцениваться путем сопоставления характерных времен образования оксида (например, в пассивирующей пленке) и его расслоения, лимитируемого твердотельной диффузией:

а) если  $c_{10} \geq c_{20}$ , то критерий (28) не соблюдается, и экстремума, связанного с азеотропным составом оксида, не существует, а суммарная концентрация  $c_1 + c_2$  имеет максимум в точке  $x_1^{(1)}$  и минимум в точке  $x_1^{(2)}$ ;

б) при выполнении условия  $c_{10} \geq c_{20}$   $c_1 + c_2$  имеет два максимума в точках  $x_1^{(1)}$  и  $x_1^{(2)}$  и минимум в точке  $x_{1,az}$ , определяемый выражением (29) (рисунок в).

Итак вопрос о взаимодействиях отталкивания в смешанных оксидах можно кратко резюмировать следующим образом. При  $T > T_{крит}$  метастабильность отсутствует, и азеотропа либо нет (случай 1, а), либо он есть (1, б). При  $T < T_{крит}$  метастабильность существует, и азеотропа также либо нет (случай 2, а), либо он есть (2, б).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РАЗВИТИИ МОДЕЛИ

Приведенный в настоящей работе анализ возможностей теоретического описания взаимодействий в консолидированных фазах (жидкость, твердое тело) позволяет заключить, что для таких сложных систем, как твердотельный смешанный оксид, строгое решение задачи в рамках современной физики твердого тела невозможно. В то же время для конкретной задачи – описания термодинамического равновесия смешанного оксида с агрессивной средой, можно в рамках теории регулярных растворов описать взаимодействие “молекул” оксида, построив таким образом термодинамическую модель равновесного состояния системы оксид–раствор.

Предложенная здесь модель есть не цель, а лишь необходимая база для построения кинетической модели, описывающей растворение (коррозию) пассивного сплава. Однако полученные результаты уже позволяют до некоторой степени судить о коррозионной стойкости сплавов. Действительно, сопоставление концентраций насыщения катионных компонентов раствора (соответствующих компонентом смешанного оксида) позволяет судить об их относительной коррозионной стойкости. Она с высокой вероятностью больше для компонента, имеющего меньшую концентрацию. В кинетической модели мы установим параллелизм между парциальными скоростями растворения и концентрациями насыщения  $c_i$ .

Установлено, что в рамках предложенной модели как парциальные “растворимости” компонентов оксида  $c_i(x_i)$ , так и суммарная “растворимость” оксида  $c_1 + c_2$  зависят от состава оксида  $x_i$  (а на пассивном сплаве – от его состава) различным образом при различных типах взаимодействия “молекул” оксида. Характер этих зависимостей определяется знаком энтальпии смешения  $H_{12}$  (притяжение при  $H_{12} < 0$ , отталкивание при  $H_{12} > 0$ ) и их абсолютной величиной. При этом, с практической точки зрения, важно, что эти зависимости могут быть немонотонными; возможно наличие экстремумов (рисунок в), а знание этого может способствовать решению задачи об оптимизации состава сплава при различных типах взаимодействия компонентов в оксидной пленке.

Существенно сформулировать общую оценку модели. Ее результаты весьма просты. Они сводятся к соотношениям

$$c_i = c_{i0} x_i \exp[h_{12}(1 - x_i)^2], \quad (30)$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

( $i = 1, 2$ ). Чтобы использовать соотношения (30) для расчетов необходимо знать:

1)  $c_{10}$  и  $c_{20}$  – концентрации катионных компонентов, находящихся в равновесии с индивидуальными оксидами. Предполагается, что эти величины известны из эксперимента или могут быть вычислены из таблиц основных термодинамических констант;

2) энтальпию взаимодействия  $H_{12}$  ( $h_{12} = \frac{H_{12}}{kT}$ ).

Эта величина является единственным подгоночным параметром модели.

Таким образом, предложенная модель по существу является однопараметрической. В следующей публикации будет показано, что таков характер и кинетической модели, согласно которой скорости растворения индивидуальных компонентов будут также браться из эксперимента, а  $h_{12}$  явится параметром подгонки.

Предполагается дальнейшее развитие изложенных представлений в следующих направлениях.

1. Обобщение термодинамической модели на случай нескольких компонентов, что дало бы принципиальную возможность описания синергетических эффектов. Например, если между каждой парой из трех компонентов имеется взаимодействие притяжения, то в зависимостях  $c_i(x_i)$  может тем не менее возникнуть минимум, как это имеет место в бинарном оксиде при отталкивании.

2. Построение модели кинетики растворения смешанных оксидов и, соответственно, – пассив-



ных сплавов с дополнительным привлечением теории абсолютных скоростей реакций.

Начальные шаги построения таких моделей предполагается осветить в следующей публикации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пласкеев А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989. 248 с.
2. Пласкеев А.В., Княжева В.М. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 6. С. 565.
3. Пласкеев А.В., Княжева В.М. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 1. С. 42.
4. Пласкеев А.В., Княжева В.М. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 5. С. 497.
5. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 5.
6. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
7. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 509.
8. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 3. С. 253.
9. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 3. С. 263.
10. Алексеев Ю.В. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.
11. Алексеев Ю.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2518.
12. Алексеев Ю.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 564.
13. Алексеев Ю.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 380.
14. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 4. С. 395.
15. Алексеев Ю.В. // Защита металлов. 1990. Т. 28. № 2. С. 281.
16. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констами Ф.К. Курс термостатики. Ч. 1. Общая термостатика. М.: ОНТИ, 1936. С. 297.
17. Новаковский В.М. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 2. С. 117.
18. Алексеев Ю.В., Битюрин В.А. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 481.
19. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987.
20. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.