

## МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ ТА ЇХ ВПЛИВУ НА ІНФОРМАТИВНІ ПАРАМЕТРИ МЕЖІ МЕТАЛ-ЕЛЕКТРОЛІТ

© Джала Р., Юзевич В., Мельник М., 2015

**Описано методологію математичного моделювання та інформаційні засоби визначення впливу адсорбції на фізичні характеристики стану подвійного електричного шару межі “метал-електроліт”.**

**Ключові слова:** метал, електроліт, моделювання, адсорбція, хлористий натрій, подвійний електричний шар, інформаційні засоби.

**The methodology of mathematical modeling and information tools for determination the effect of adsorption on the physical characteristics of the electric double layer interphase "metal-electrolyte" are described.**

**Key words:** metal, electrolyte, modeling, adsorption, chlorous natrium, double electric layer, informative facilities.

### Вступ

Для прогнозування корозії металевих конструкцій у електропровідному середовищі (грунтовому електроліті, морській воді) необхідний комплексний аналіз фізико-хімічних факторів, що характеризують швидкість корозії матеріалу у хлоридно-сульфідних середовищах, які містять агресивні хімічні компоненти. Зокрема, потрібно вимірювати та оцінювати корозійні струми, поляризаційні потенціали, механічні напруження, коефіцієнти інтенсивності напружень, деформації, розміри та швидкості поширення каверн, тріщин і на основі отриманої інформації розробити систему діагностування і ефективного протикорозійного захисту конструкцій для продовження термінів їх надійної експлуатації.

### Зв'язок проблеми з науковими та практичними завданнями

**Практичне завдання:** для оцінювання станів конструкційних матеріалів, які знаходяться у агресивному середовищі типу морської води необхідні методи, моделі та інформаційні засоби як теоретична база для практичного діагностування корозії металоконструкцій. Такі засоби дадуть змогу підвищувати вірогідність рішень, що приймаються для забезпечення належного протикорозійного захисту конструкцій нафто- і газовидобувної промисловості та інших морських споруд.

**Наукове завдання.** Природу електричних та механічних явищ у міжфазному шарі на межі розділу метал–електроліт вивчено недостатньо. Необхідно розробити методику оцінювання параметрів конструкційних матеріалів (різних марок сталі), які знаходяться в хлоридно-сульфідних середовищах, моделюванням корозійних процесів на основі підходів нерівноважної термодинаміки, фізики поверхні, теорії планування експерименту. На основі отриманих результатів слід запропонувати інформаційні засоби, які становитимуть основу інформаційної технології для розв'язування відповідних оптимізаційних задач.

**Метою досліджень** є моделювання міжфазних зв'язків у системі метал – розчин електроліту, з урахуванням перерозподілу електричних зарядів, механічних напружень і адсорбції домішок (хлористого натрію) в околі межі розділу середовищ для оцінювання інформативних параметрів, що характеризують корозію металу.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій з цієї проблеми

Методологія оцінювання змін параметрів подвійного електричного шару у системі “метал-електроліт” на основі підходів нерівноважної термодинаміки і фізики поверхневих явищ розгля-

далась у працях [1, 2]. У [3, 4] запропоновано фізико-хімічні параметри і відповідні співвідношення імітаційної моделі, які описують поведінку механічно навантаженого металу з позиції електрохімії з урахуванням енергетичних характеристик поверхневих шарів. У праці [4] викладено основні принципи та положення реалізації обчислювальної процедури визначення енергетичних параметрів міжфазних шарів з урахуванням методу розкладу за малим параметром для розроблення інформаційної технології.

*Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.* Задачі інформаційного забезпечення відбору і опрацювання даних щодо процедур оцінювання коефіцієнтів інтенсивності напружень, деформацій, розмірів та швидкостей поширення тріщин і на цій основі розробка оптимальної системи ефективного антикорозійного захисту металоконструкцій, що забезпечуватиме високий рівень безпеки експлуатації, повною мірою ще не розв'язані. Найнебезпечнішими на поверхні металів є корозійні процеси в околі дефектів, оскільки там адсорбуються домішки і утворюються гальванічні пари “катод – анод”.

Тому основним завданням цієї праці є розроблення елементів інформаційної технології відбору і опрацювання даних, які характеризують корозійну ситуацію поблизу заповненої морською водою вершини каверни (тріщини) у зразках сталі.

**Об’єкт досліджень** – приповерхневі шари металу (сталі) в області, близькій до тріщини, в яку проникає електроліт (морська вода).

**Предмет досліджень** – методи й алгоритми відбору та опрацювання даних, що забезпечать підвищення якості та надійності протикорозійного захисту сталі у корозивному середовищі, що становлять основу нової інформаційної технології.

**Формулювання задачі.** Область металу ( $x > 0$ ) моделюємо однорідним півпростором, який контактує з півпростором електроліту ( $x < 0$ ). В околі межі розділу середовищ (при  $x = 0$ ) розподілені електричні заряди і механічні напруження. Зовнішнє відносно сталі корозійне середовище (морську воду) моделюємо водним розчином (електролітом), в якому розчинено NaCl.

В основу досліджень системи “метал–електроліт” покладено макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [1–4]. Із використанням закономірностей механічних, дифузійних та електричних процесів вибрано систему рівнянь і граничних умов для опису електричних, механічних та адсорбційних параметрів, що характеризують термодинамічний стан системи “метал–електроліт”.

Інформаційна технологія оцінювання параметрів стану і корозійних процесів для металоконструкцій із сталі в морському середовищі містить такі основні дії: аналіз предметної області; вибір об’єкта дослідження та нормативної бази; оцінювання параметрів стану об’єкта; обчислювальний експеримент; формування вихідних даних для антикорозійного захисту.

### Основна частина

Для оцінювання впливу агресивного середовища на енергетичні характеристики поверхневих шарів використаємо експериментальні дані щодо критичного коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН)  $K_{1SCC}$  (Па· $\sqrt{м}$ ) у 3,5 % розчині NaCl для сталі 28Х2МФБД (табл. 1) [5].

Таблиця 1

**Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_{1SCC}$  сталі 28Х2МФБД для температури відпуску  $T_V$**

Температура відпуску сталі 28Х2МФБД	$K_{1SCC0}$ у повітрі, МПа· $\sqrt{м}$	$K_{1SCC}$ в 3,5 % розчині NaCl, МПа· $\sqrt{м}$
$T_V = 700^\circ\text{C}$	92,5	74,3 (0,8· $K_{1SCC0}$ )

Співвідношення для КІН  $K_{1SCC}$  має вигляд [6]:

$$K_{1SCC} = \sqrt{\frac{E}{1-n^2} \cdot \left( W_{PL} - z_{si} F r d \frac{h}{M} \right)}. \quad (1)$$

Тут  $z_{si}$  – формальний заряд сольватованих іонів;  $F = 96500$  Кл/моль – постійна Фарадея;  $\delta$  – висота фронту мікротріщини, що насувається, м;  $M$  – молекулярна маса металу, г/моль;  $h$  – перенапруження реакції розчинення металу, В;  $K_{1SCC}$  – порогове значення КІН, тобто мінімальне значення, що відповідає початку поширення корозійної тріщини;  $W_{PL}$  – ефективна поверхнева енергія пластичного деформування.

Для оцінювання параметра  $h$  використаємо емпіричне співвідношення:

$$h = x_C \cdot \Delta\Psi_C, \quad (2)$$

де  $\Delta\Psi_C$  – стрибок потенціалу на границі метал – електроліт;  $x_C$  – емпірична константа, яка підлягає визначенню. В першому наближенні вважаємо залежність (2) між  $h$  і  $\Delta\Psi_C$  лінійною. Для оцінювання  $\Delta\Psi_C$  можна використати результати праці [3].

Вирази для КІН  $K_{1SCC}$  і поверхневої енергії  $W_{PLC}$  пластичної деформації для металу в електроліті, аналогічно [5], можна записати у вигляді:

$$W_{PLC} = W_{PL} \cdot (g_m / g)^n; \quad (3)$$

$$K_{1SCC} = K_{1C} \cdot \left( 1 - 2k_B T \frac{\Gamma_m}{g} \left( 1 + C_k \frac{C/C_0}{1 - C/C_0} \right) \right)^{n/2}, \quad (4)$$

де  $g_m$ , – міжфазна енергія відповідно для міжфазного шару металу, який контактує з агресивним середовищем;  $g$  – поверхнева енергія металу, який контактує з неактивним газовим середовищем (повітрям);  $K_{1C}$  – КІН для металу в повітрі;  $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – стала Больцмана;  $T$  – абсолютна температура;  $\Gamma_m$  – гранична адсорбція при насиченні поверхневого шару домішками, м<sup>-2</sup>;  $n$ ,  $C_k$  – емпіричні константи;  $C_0$ ,  $C$  – поверхнева концентрація адсорбованої речовини на міжфазній границі металу (сталі) у випадках повітря і водного корозійного середовища. При цьому, порівняно з аналогічним співвідношенням у [5], вираз для  $K_{1SCC}$  модифіковано: замість тисків для адсорбованої речовини уведено поверхневі концентрації  $C_0$ ,  $C$ . Відповідна модифікація (тобто узагальнення) може бути обґрунтовано на основі методик праці [3].

Розглянемо сталь як гомогенний метал у твердому стані при температурі  $T=20$  °С і атмосферному тиску  $p = 100$  кПа. Для оцінювання фізичних характеристик у рівняннях стану використовуємо результати теоретичних і експериментальних досліджень для  $s_h$ ,  $g$ ,  $E$ ,  $n$ ,  $r$ ,  $h$  [7–10]:

$$E = 211 \text{ ГПа}; \quad n = 0,29; \quad r = 7874 \text{ кг/м}^3; \quad h = 0,275 \text{ В}; \quad s_h = 2,913 \text{ Н/м}; \quad g = 2,680 \text{ Дж/м}^2. \quad (5)$$

Тут  $E$  – модуль Юнга металу,  $n$  – коефіцієнт Пуассона;  $r$  – питома густина матеріалу;  $s_h$  – поверхневий натяг металу, який контактує з неелектропровідним газовим середовищем.

Якщо  $n=1$  [5], а дані для  $K_{1SCC}$  взяті з табл. 1, то з урахуванням розв'язку сформульованої у [2, 4] оберненої задачі про визначення фізичних характеристик у рівняннях стану і енергетичних характеристик міжфазних шарів і з використанням методу розкладу параметрів стану в ряди за малим параметром, отримуємо:

$$g_C = 1,729 \text{ Дж/м}^2; \quad W_{PL} = 37,14 \text{ кДж/м}^2; \quad W_{PLC} = 23,96 \text{ кДж/м}^2; \\ V_w = (W_{PL} - W_{PLC}) / W_{PL} = 0,355; \quad s_{hC} = 1,849 \text{ Дж/м}^2; \quad \delta = 30 \text{ мкм}. \quad (6)$$

При зміні зовнішнього середовища повітря на електроліт – 3,5 % розчин NaCl з використанням наведеної у [2, 4] системи співвідношень, враховуючи значення  $g = 2,680$  Дж/м<sup>2</sup>,  $g_C = 1,729$  Дж/м<sup>2</sup>, знаходимо відповідні значення  $\Phi_0=3,958$  В,  $\Phi_{0C}=3,014$  В, які входять у граничну умову типу  $\phi = -\Phi_0$ , де  $\Phi_0$  або  $\Phi_{0C}$  – модифіковані хімічні потенціали електронів провідності (МХПЕП) на границях метал–повітря або метал–електроліт відповідно;  $\phi$  – зміна МХПЕП  $\Phi_0$ , спричинена впливом адсорбційного середовища. Тобто, у даному випадку вплив середовища (і, відповідно, адсорбційного шару) приведено до зміни числового значення константи  $\Phi_0$ , яка

входить у граничну умову типу  $\varphi = -\Phi_0$  для рівняння розподілу електричних зарядів у поверхневому або міжфазному шарі [2, 4].

За допомогою системи співвідношень [2, 4] знайдено низку значень фізичних величин для контактуючих середовищ метал (залізо) – 3,5 % розчин NaCl (табл. 2), де другий і третій стовпці характеризують фізичні величини в повітрі та 3,5 % розчині NaCl (з нижніми індексами “C”) відповідно, а четвертий – їх різницю і відносне відхилення, зокрема,  $\Delta b_C = |b - b_C|$ ,  $\delta b = 2 \times \Delta b / (b + b_C)$ .

Таблиця 2

Фізичні величини для поверхневого шару заліза

Назва характеристики	Повітря	3,5 % NaCl	Різниця; відносне відхилення
Модифікований хімічний потенціал електронів провідності (МХПЕП) $\Phi_0$ , V	3,958	$\Phi_{0C}=3,013$	$\Delta\Phi_C=0,944$ ; $\delta\Phi=0,271$
Електрострикційний коефіцієнт об'ємного розширення $b$ , $V^{-1}$	0,2140	$b_C=0,2016$	$\Delta b_C=0,0124$ ; $\delta b=0,0597$
Обернена відстань $k$ , на якій МХПЕП зменшується в $e$ разів, $1/nm$	16,05	$k_C=26,93$	$\Delta k_C=10,88$ ; $\delta k=0,506$
Безрозмірний коефіцієнт $x$ , що характеризує внесок механічної складової у поверхневу енергію	0,838	$x_C=1,424$	$\Delta x_C=0,586$ ; $\delta x=0,518$
Поверхневий заряд $W$ , $C/m^2$	0,5879	$W_C=0,5045$	$\Delta W_C=0,2016$ ; $\delta W=0,369$
Ємність подвійного електричного шару $C_s$ , $mF/m^2$	102,2	$C_{sC}=119,2$	$\Delta C_{sC}=17,0$ ; $\delta W=0,154$
Потенціал подвійного електричного шару $\Delta\Psi$ , V	5,750	$\Delta\Psi_C=4,234$	$\Delta\Psi_C=1,516$ ; $\delta\Psi=0,304$
Емпірична константа $x_Z$ – (безрозмірна), яка характеризує співвідношення між перенапруженням $z$ реакції розчинення металу і стрибком потенціалу $\Delta\Psi_C$ на границі метал – електроліт	–	$x_Z = 0,065$	–

Для оцінювання  $\Gamma_m$  в (4) використано відоме фундаментальне співвідношення Гіббса [11] для адсорбції домішок  $\Gamma_g$ , розмірність якої, моль/м<sup>2</sup>:

$$\Gamma_g = - \frac{d s_h}{d m} = - \frac{\Delta s_h}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT} . \quad (7)$$

Тут  $R=8,314$  Дж/(моль·К) – універсальна газова стала;  $m$ ,  $C$ ,  $\Delta C$  – хімічний потенціал, концентрація та зміна концентрації для адсорбованої речовини відповідно;  $T$  – температура (приймаємо  $T = 293$  К).

Оскільки у першому стані для металу у повітрі, а в другому – у корозивному середовищі і в другому стані адсорбованих частинок на поверхні металу значно більше, то можна в (7) наближено прийняти  $C \approx \Delta C$ . З урахуванням вказаних (5) і (6) значень  $s_h$ , у припущенні одноатомного шару адсорбованої речовини із заданою концентрацією, отримуємо

$$\Gamma_g = |\Delta s_h| / (RT) = 0,000438 \text{ моль/м}^2.$$

Оскільки молярна маса води  $M(H_2O)=18$  г, хлору  $M(Cl)=35,5$  г, то з урахуванням даних (5), (6) і  $K_{1SC}$  з табл. 1, для обчислення значення (4) отримуємо:

$$n \approx 1; \quad \Gamma_m = 2,63 \cdot 10^{20} \text{ 1/м}^2; \quad C/C_0 = 0,000831; \quad 2k \cdot T \cdot \Gamma_m / g = 0,793; \quad C_k = -905. \quad (8)$$

Тут  $\Gamma_m$  – усереднене число адсорбованих частинок електроліту на ювенільній поверхні сталі (для 3,5 % розчину NaCl) у розрахунку на 1 м<sup>2</sup>. У цьому випадку, замість трьох адсорбованих компонент (молекул H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup> та Cl<sup>-</sup>), з метою спрощення подальших обчислень розглядаємо одну (ефективну) адсорбовану речовину, яка знаходиться на ювенільній поверхні у вершині тріщини і частинкам якої властиві усереднені властивості суміші (H<sub>2</sub>O та іонів Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>).

Основними інформативними параметрами поверхневого шару на границі ювенільної поверхні у вершині тріщини з корозійним середовищем вважаємо ємність  $C_S$  та різницю потенціалів  $\Delta\Psi$ .

Залежно від  $\Delta\Psi_R$  запишемо лінійні співвідношення для фізичних величин, які характеризують перехід від стану металу в повітрі до стану данного металу в 3,5 % водному розчині NaCl:

$$\begin{aligned} k_C &= k \cdot (1 + Z_k \cdot \Delta\Psi_R); & x_C &= x \cdot (1 + Z_q \cdot \Delta\Psi_R); & C_{SC} &= C_S \cdot (1 + Z_C \cdot \Delta\Psi_R); \\ \Phi_C &= \Phi_0 \cdot (1 - Z_F \cdot \Delta\Psi_R); & g_C &= g \cdot (1 - Z_G \cdot \Delta\Psi_R); & s_{hC} &= s_h \cdot (1 - Z_S \cdot \Delta\Psi_R); \\ b_C &= b \cdot (1 - Z_b \cdot \Delta\Psi_R); & \Omega_C &= \Omega \cdot (1 - Z_O \cdot \Delta\Psi_R). \end{aligned} \quad (9)$$

З даних табл. 2 для виразів (9) отримуємо числові значення коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} Z_k &= 0,447 \text{ В}^{-1}; & Z_q &= 0,462 \text{ В}^{-1}; & Z_C &= 0,110 \text{ В}^{-1}; & Z_F &= 0,207 \text{ В}^{-1}; \\ Z_G &= 0,234 \text{ В}^{-1}; & Z_S &= 0,241 \text{ В}^{-1}; & Z_b &= 0,0382 \text{ В}^{-1}; & Z_O &= 0,0936 \text{ В}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

З урахуванням даних табл. 2 для співвідношення (1) отримаємо добуток

$$\delta \cdot h = \delta \cdot x_C \cdot \Delta\Psi_C = 8,256 \cdot 10^{-6} \text{ В} \cdot \text{м}. \text{ Враховуючи (2), знаходимо } x_C = 0,065.$$

Якщо  $h$  у вершині тріщини невідоме, то для наближеного оцінювання параметра  $\delta$  можна використовувати числове значення критичного розкриття тріщини (КРТ)  $\delta_{IC}$ , яке визначається із співвідношень [12]:

$$d_1(s_T) = d_{IC}, \quad d_{IC} = \frac{K_{1SCC}^2}{E \cdot s_T}. \quad (11)$$

Підставляючи в (11)  $s_T = 755$  МПа [13],  $K_{1SCC}$  з табл. 1 та  $E = 211$  ГПа (5), отримуємо значення  $\delta_{IC} = 34,65$  мкм, яке близьке до  $\delta = 30$  мкм (6). Непевність між  $\delta_{IC}$  і  $\delta$  становить 15,5 %. Якщо вважати добуток  $\delta \cdot x_C \cdot \Delta\Psi_C = 8,25 \cdot 10^{-6}$  В·м заданим, то для заданих  $\delta^* = 34,65$  мкм і  $x_C = 0,065$  знаходимо уточнене значення перенапруження  $h^* = 0,238$  В.

Співвідношення (1)–(11) і методика оцінювання фізичних та електрохімічних характеристик міжфазного шару на межі метал–розчин електроліту з відповідними алгоритмами та комп’ютерними програмами, доповнені базою числових даних (типу табл. 1, 2 і даних (5), (6), (8), (10)), становлять інформаційні засоби, тобто основу інформаційної технології відбору та опрацювання даних щодо оцінювання енергетичних характеристик міжфазних шарів та перенапруження, які характеризують межу метал–середовище і умови пластичного деформування металу поблизу вершини каверни [6]. Це дасть можливість, зокрема, описати стан міжфазного шару металу з адсорбованими домішками у корозійному середовищі типу морської води.

### Висновки

Розроблено методику аналізу адсорбції домішок на межі “метал – розчин електроліту”, яка враховує розподіли електричних зарядів та механічних напружень. З використанням фундаментального співвідношення Гіббса для адсорбції домішок встановлено відхилення модифікованого хімічного потенціалу електронів провідності (МХПЕП) у граничній умові для рівняння розподілу електричних зарядів у міжфазному шарі. Наведено основні математичні співвідношення і елементи методики побудови інформаційної технології відбору та опрацювання даних щодо оцінювання енергетичних характеристик міжфазних шарів та перенапруження, які характеризують

межу метал із середовищем та можуть бути використані для досліджень деформування та руйнування металу з дефектом у корозивних середовищах.

1. Юзевич В. Моделювання корозійних процесів у системі “метал-електроліт” з урахуванням дифузійного імпедансу / В. Юзевич, І. Огірко, Р. Джала // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. – 2011. – Вип. № 13. – С. 173–181. 2. Джала Р. М. Модель межі металів і метод малого параметра в задачах теорії адгезії / Р. М. Джала, А. В. Каплун, В. Б. Валяшек, В. М. Юзевич // Відбір і обробка інформації. – 2014. – № 4 (117). – С. 20–27. 3. Сопрунюк П. М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів / П. М. Сопрунюк, В. М. Юзевич. — Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. — 292 с. 4. Юзевич В. М. Алгоритмічний підхід до оцінювання поверхневих характеристик матеріалу твердих тіл / В. М. Юзевич, Б. П. Коман // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС 2013: Восьма міжнародна науково-практична конференція. Тези доповідей (Чернігів-Жукин, 24–28 червня 2013р.). – Чернігів, Черніг. держ. технол. ун-т, 2013. – С. 88–91. 5. Даль Ю. М. Разрушение твердых тел в агрессивных газах / Ю. М. Даль // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, вып. 5. – С. 827–829. 6. Джала Р. Оцінювання параметрів напруженого стану металу трубопроводу з корозійною каверною / Р. Джала, В. Юзевич // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій: збірник наукових праць 5-ї Міжнародної конференції (24–27 червня 2014 р., Львів) / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2014. – С. 675–680. 7. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с. 8. Eustathopoulos N. Interfacial tension and adsorption of metallic systems / N. Eustathopoulos, J.-C. Joud // Current Topics in Material Science. – 1980. – Vol. 4. – P. 281–360. 9. Alden M. Surface magnetism of iron, cobalt and nickel / M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver // Phys. Rev. B. – 1992 – V. 46, № 10. – P. 6303–6312. 10. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 16. 11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон: Пер. с англ. Под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. – М.: Мир. – 568 с. 12. Панасюк В. В. Основы механики разрушения / В. В. Панасюк, А. Е. Андрейкив, В. З. Партон. – К.: Наук. думка, 1988. – 488 с. 13. Чучман М. Корозійна та корозійно-механічна тривкість низьколегованої трубної сталі підвищеної міцності в морській воді / М. Чучман, Г. Круцан, М. Хома, А. Дячук // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: У 2-х т. / Фізико-хімічна механіка матеріалів – Спецвипуск № 7. – Львів: ФМІ НАНУ, 2008. – Т. 2. – С. 819–823.