

УДК 621.793.3

ПРОЦЕССЫ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА И КОРРОЗИИ НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

С. П. Антонов, А. В. Городыский, В. Г. Двали, Г. В. Резник

Для описания химических гетерогенных реакций существует хорошо разработанная теория. Если известен набор реагентов, промежуточных соединений и продуктов реакций, вывод суммарного кинетического уравнения может быть формализован [1]. Описание электрохимических систем, включающих сопряженные реакции на гетерогенной поверхности, представляет собой существенно более сложную задачу. В таких системах осуществляется саморегулирование токов и потенциалов. Если в этих системах устанавливается стационарное состояние, то оно является результатом внутренних процессов; его параметры нельзя рассчитать, исходя только из характеристик частных реакций.

Механизмом саморегулирования управляются, в частности, процессы контактного обмена и коррозии. Теоретическое описание этих процессов принято строить на основе кинетических уравнений, записанных для двух сопряженных реакций:



где Me_2 — электроотрицательный металл, растворяющийся в ходе процесса; Me_1 — осаждающийся электроположительный металл (в случае коррозии вместо уравнения (1) следует записывать реакцию восстановления водорода или кислорода).

В общем случае реакции (1) и (2) пространственно разделены, а площади, на которых они реализуются, меняются в ходе процесса [2]. Для этих сопряженных реакций обычно (в отсутствие внешнего тока) записывают следующую систему кинетических уравнений:

$$i_k S_k + i_a S_a = 0; \quad (3)$$

$$i_k = f_k(\varphi_k); \quad (4)$$

$$i_a = f_a(\varphi_a); \quad (5)$$

$$S_k + S_a = S_0, \quad (6)$$

где (3) — уравнение баланса токов; (4) и (5) — уравнения связи токов и потенциалов; (6) — уравнение баланса площадей, индексы «к» и «а» относятся к параметрам катодного (реакция (1)) и анодного (реакция (2)) процессов, которые реализуются на участках поверхности S_k и S_a соответственно. Явную форму записи уравнений (3)—(6) выбирают в соответствии с конкретной моделью системы.

Система уравнений (3)—(6) неполна, так как содержит шесть неизвестных. Поэтому при расчете кинетических параметров постулируется, что система контактного обмена (коррозии) обязательно приходит в стационарное состояние, в котором параметры процесса не за-

висят от времени, и справедливы следующие уравнения:

$$\varphi_{\kappa} = \varphi_a = \varphi_{\text{ст}}; \quad (7)$$

$$S_{\kappa}/S_a = \text{const}, \quad (8)$$

где $\varphi_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал; S_{κ}/S_a — эмпирическая постоянная.

Система (3)—(8) полна (шесть уравнений содержат шесть неизвестных); из нее можно рассчитать кинетические параметры процесса. Однако правомочность перечисленных допущений представляется дискуссионной. Во-первых, обязательное достижение в системе стационарного состояния не является очевидным. Во-вторых, если процесс протекает на гетерогенной поверхности, то существует разность потенциалов $\Delta\varphi_{\text{Me}_1-\text{Me}_2}$, которая пренебрежимо мала только при очень малой площади катодных участков [3]; область применимости допущения (7) сильно ограничена. В-третьих, уравнение (8) плохо согласуется с экспериментальными данными [2, 4, 5]; некоторые авторы используют эмпирические временные зависимости токов и площадей [2].

Таким образом, постулат об обязательном достижении стационарного состояния с параметрами (7), (8) трудно считать удовлетворительной основой для теоретических исследований.

Теоретическое описание процессов, протекающих по механизму саморегулирования, можно построить на иной основе. Поскольку системы с контактным обменом и коррозией неравновесны, то при их исследовании необходимо пользоваться термодинамикой необратимых процессов.

Используя теорему Пригожина, можно установить, достигается ли в системе стационарное состояние, и рассчитать его параметры. Согласно этой теореме, неравновесная система стремится (при заданных ограничениях) к стационарному состоянию, в котором производство энтропии минимально [6, 7]. Следовательно, для нахождения параметров стационарного состояния в данной системе необходимо записать выражение для производства энтропии, уравнения связи термодинамических потоков и сил, и рассчитать условия минимума производства энтропии при данных ограничениях.

В системе с контактным обменом на гетерогенной поверхности производство энтропии следует записывать с учетом реакционных площадей и омических потерь энергии в электролите [8]:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ \sum_j i_j S_j \eta_j + R I_{\kappa,о}^2 \right\}, \quad (9)$$

где $I_{\kappa,о}$ — ток контактного обмена; R — омическое сопротивление электролита; i_j и η_j — плотность тока и перенапряжение j -й химической реакции.

В качестве граничных условий необходимо записать уравнение баланса площадей

$$F(S_1, \dots, S_j, \dots, S_N) = 0 \quad (10)$$

и значения равновесных потенциалов φ_j^0 . Уравнениями связи потоков и сил являются в данном случае зависимости тока от потенциала:

$$i_j = f_j(\varphi_j - \varphi_j^0). \quad (11)$$

В явном виде выражения (10), (11) можно записать, основываясь на конкретных модельных представлениях. Для случая контактного обмена металлов с близкими равновесными потенциалами уравнения этого типа имеют такой вид:

$$S_{\kappa} + S_a = S_0; \quad (12)$$

$$i_{\kappa} = i_0' \frac{n_1 F}{RT} (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_{\kappa}); \quad (13)$$

$$i_a = i_0'' \frac{n_2 F}{RT} (\varphi_a - \varphi_a^0). \quad (14)$$

После подстановки (12) — (14) в выражение (9) получаем:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ i_0' \frac{n_1 F}{RT} (S_0 - S_a) (\varphi_k^0 - \varphi_k)^2 + i_0'' \frac{n_2 F}{RT} S_a (\varphi_a - \varphi_a^0)^2 + RI_{k,0}^2 \right\}. \quad (15)$$

Условия минимума выражения (15) представляют собой полную систему уравнений:

$$\partial\sigma/\partial\varphi_a = 0; \quad (16)$$

$$\partial\sigma/\partial\varphi_k = 0; \quad (17)$$

$$\partial\sigma/\partial S_a = 0; \quad d^2\sigma > 0. \quad (18)$$

Решениями системы (16) — (18) являются значения потенциалов и площади в стационарном состоянии (ток контактного обмена $I_{k,0}$ зависит от потенциалов φ_k , φ_a и омического сопротивления электролита R , которое, в свою очередь, определяется распределением площадей. Поэтому $RI_{k,0}^2 = f(\varphi_k, \varphi_a, S_a)$.

Возможности предлагаемого подхода можно продемонстрировать на следующих примерах.

1. Контактный обмен на жидкой эквипотенциальной поверхности.

В качестве уравнения баланса площадей можно принять следующее [9]:

$$S_k = S_a = S_0. \quad (19)$$

Поскольку $R = 0$, а $\varphi_k = \varphi_a = \varphi$, подстановка (13), (14) и (19) в выражение (9) позволяет переписать (15) так:

$$\sigma = \frac{1}{T} \{ i_0' n_1 (\varphi_k^0 - \varphi_k)^2 + i_0'' n_2 (\varphi_a - \varphi_a^0)^2 \} \cdot \frac{F}{RT}. \quad (20)$$

Дифференцируя (20) по φ , можно найти, что условия минимума этой функции ($\partial\sigma/\partial\varphi = 0$, $\partial^2\sigma/\partial\varphi^2 > 0$) выполняются, если

$$i_k = i_a. \quad (21)$$

Отсюда следует выражение для стационарного потенциала:

$$\varphi = \frac{i_0' n_1 \varphi_k^0 + i_0'' n_2 \varphi_a^0}{i_0' n_1 + i_0'' n_2}. \quad (22)$$

Таким образом, хорошо известные уравнения (21) и (22) [9] можно получить теоретически из условий минимума производства энтропии.

2. Контактный обмен на твердой эквипотенциальной поверхности.

Если твердая поверхность эквипотенциальна, то выражение для производства энтропии можно получить, положив в (15) $R=0$ и $\varphi_k = \varphi_a$:

$$\sigma = \frac{F}{RT^2} \{ i_0' n_1 (S_0 - S_a) (\varphi_k^0 - \varphi_k)^2 + i_0'' n_2 S_a (\varphi_a - \varphi_a^0)^2 \}. \quad (23)$$

Подставляя функцию (23) в полную систему (16) — (18), можно переписать ее для рассматриваемого случая в явном виде:

$$i_0' n_1 (S_0 - S_a) (\varphi - \varphi_k^0) + i_0'' n_2 S_a (\varphi - \varphi_a^0) = 0; \quad (24)$$

$$i_0'' n_2 (\varphi - \varphi_a^0)^2 - i_0' n_1 (\varphi_k^0 - \varphi)^2 = 0. \quad (25)$$

Выражение (24) — это уравнение баланса токов: $i_a S_a = i_k S_k$.

Решениями системы (24) — (25) являются следующие значения потенциалов и площади:

$$\varphi = \left\{ \varphi_{\kappa}^0 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \varphi_a^0 \right\} \cdot \left\{ 1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right\}^{-1}; \quad (26)$$

$$S_a = S_0 \left\{ 1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (27)$$

При этих значениях φ и S_a ток контактного обмена определяется по формуле:

$$I_{\kappa.o} = i_0'' S_0 \frac{n_2 F}{RT} (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ 1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right\}^{-2} \quad (28)$$

Выражения (26)–(28) определяют стационарные значения кинетических параметров контактного обмена на твердой эквипотенциальной поверхности.

3. Контактный обмен на гетерогенной поверхности. Расчет кинетических параметров в приближении о постоянстве омического сопротивления локальных элементов.

В этом случае следует подставить в выражение (15) значения $R = r = \text{const}$, $I_{\kappa.o} = \frac{\varphi_{\kappa} - \varphi_a}{r}$. Дифференцируя полученное выражение, можно переписать полную систему (16)–(18) в следующем виде:

$$i_0' n_1 \frac{F}{RT} (\varphi_{\kappa} - \varphi_{\kappa}^0) (S_0 - S_a) + \frac{1}{r} (\varphi_{\kappa} - \varphi_a) = 0; \quad (29)$$

$$i_0'' n_2 \frac{F}{RT} (\varphi_a - \varphi_a^0) S_a - \frac{1}{r} (\varphi_{\kappa} - \varphi_a) = 0; \quad (30)$$

$$i_0'' n_2 (\varphi_a - \varphi_a^0)^2 - i_0' n_1 (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_{\kappa})^2 = 0. \quad (31)$$

Выражения (29) и (30) представляют собой уравнения баланса токов: $i_{\kappa} S_{\kappa} = I_{\kappa.o}$, $i_a S_a = I_{\kappa.o}$.

Решениями системы (29)–(31) являются следующие значения потенциалов и площади:

$$\varphi_{\kappa} = \varphi_{\kappa}^0 - (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ 1 + \left[\frac{i_0' n_1}{i_0'' n_2} \right]^{1/2} + \frac{i_0' S_0}{r} \frac{n_1 F}{RT} \left[1 + \left[\frac{i_0' n_1}{i_0'' n_2} \right]^{1/2} \right]^{-1} \right\}^{-1}; \quad (32)$$

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ 1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} + \frac{i_0'' S_0}{r} \frac{n_2 F}{RT} \left[1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right]^{-1} \right\}^{-1}; \quad (33)$$

$$S_a = S_0 \left\{ 1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (34)$$

Подставляя (32)–(34) в уравнение $I_{\kappa.o} = \frac{\varphi_{\kappa} - \varphi_a}{r}$, можно получить выражение для тока контактного обмена в стационарном состоянии

$$I_{\kappa.o} = i_0'' S_0 \frac{n_2 F}{RT} (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ \left[1 + \left[\frac{i_0'' n_2}{i_0' n_1} \right]^{1/2} \right]^2 + i_0'' S_0 r \frac{n_2 F}{RT} \right\}^{-1} \quad (35)$$

При $r=0$ выражения (32)–(35) совпадают с (26)–(28), которые определяют контактный обмен на эквипотенциальной поверхности.

4. Расчет параметров контактного обмена с учетом зависимости сопротивления от распределения площадей. При $S_a \ll S_{\kappa}$ можно предположить, что омические потери энергии относятся к объему электролита, ограниченному боковой поверхностью осадка и эффективной поверхностью просвета пор. Сопротивление этого объема можно рассчитать по формуле $r = \mu z / S_a$, где μ — удельное сопротивление электролита.

Подставив значение r и выражение $I_{\kappa.o} = \frac{\varphi_{\kappa} - \varphi_a}{r}$ в формулу (15), по-

лучаем такой вид полной системы (16) — (18):

$$i'_0 n_1 \frac{F}{RT} (\varphi_{\kappa} - \varphi_{\kappa}^0) (S_0 - S_a) + \frac{\varphi_{\kappa} - \varphi_a}{\mu z} \cdot S_a = 0; \quad (36)$$

$$i''_0 n_2 \frac{F}{RT} (\varphi_a - \varphi_a^0) S_a - \frac{\varphi_{\kappa} - \varphi_a}{\mu z} \cdot S_a = 0; \quad (37)$$

$$i''_0 \frac{n_2 F}{RT} (\varphi_a - \varphi_a^0)^2 - i'_0 \frac{n_1 F}{RT} (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_{\kappa})^2 + \frac{(\varphi_{\kappa} - \varphi_a)^2}{\mu z} = 0. \quad (38)$$

Уравнениям (36) — (38) удовлетворяют следующие значения потенциалов и площади:

$$\varphi_{\kappa} = \varphi_{\kappa}^0 - (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \frac{i''_0 n_2 \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{1/2}}{i'_0 n_1 \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{1/2}} \left\{ 1 + \mu z i''_0 \frac{n_2 F}{RT} + \frac{i''_0 n_2}{i'_0 n_1} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{1/2} \right\}^{-1}; \quad (39)$$

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ 1 + \mu z i''_0 \frac{n_2 F}{RT} + \frac{i''_0 n_2}{i'_0 n_2} \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{1/2} \right\}^{-1}; \quad (40)$$

$$S_a = S_0 \left\{ 1 + \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{-1/2} \right\}^{-1} \quad (41)$$

При этом ток контактного обмена определяется выражением:

$$I_{\kappa.o} = i''_0 S_0 \frac{n_2 F}{RT} (\varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0) \left\{ 1 + \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{-1/2} \right\}^{-1} \times \\ \times \left\{ 1 + \mu z i''_0 \frac{n_2 F}{RT} + \frac{i''_0 n_2}{i'_0 n_1} \left[\frac{i'_0 n_1}{i''_0 n_2} + \mu z i'_0 \frac{n_1 F}{RT} \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (42)$$

Подставив значение $z=0$ ($r=0$) в выражения (39) — (42), мы сводим эти формулы к соответствующим выражениям для стационарных параметров на эквипотенциальной поверхности. Уравнения (39) — (42) определяют квазистационарное состояние, в котором толщина осадка z изменяется во времени. Кинетические параметры в данной модели могут быть рассчитаны как стационарные в приближении $z = \text{const}$.

Таким образом, исследование контактного обмена методами термодинамики необратимых процессов дает возможность выяснить, существует ли в системе стационарное состояние, и построить замкнутую систему уравнений без произвольных допущений. Из такой системы можно рассчитать все параметры процесса в стационарном состоянии: ток контактного обмена, стационарные потенциалы анодного и катодного процессов и распределение площадей.

1. *Безденежных А. А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей реакции и расчета кинетических констант.— Л.: Химия, 1973.—256 с.
2. *Ротиня А. Л., Хейфец В. Л.* Теоретические основы контактного вытеснения металлов.— Л.: Изд-во МинВУЗ РСФСР, 1979.—45 с.
3. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику.— М.: Высш. школа, 1975.—416 с.
4. *Донченко М. И., Антропов Л. И.* О контактном выделении металлов.— Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 2, с. 291—295.
5. *Морозенко Э. С., Антонов С. П., Городынский А. В.* Кинетические закономерности контактного обмена меди и железа в сульфатных электролитах.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 11, с. 1127—1131.
6. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика.— М.: Мир, 1964.—456 с.
7. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа.— М.: Мир, 1974.—552 с.

8. Резник Г. В. Стационарность в системах контактного обмена.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 282—286.
 9. Фрумкин А. Н. Электродные потенциалы.— В кн.: Тр. II конф. по коррозии металлов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, т. 1, 1940, с. 5—24.

Институт общей и неорганической химии
 АН УССР, Киев

Поступила 17.03.83

УДК 541.135:669.15.194

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОРЕЛЬЕФА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

А. В. Городыский, И. Н. Иванова, Г. В. Резник

Пескоструйная обработка поверхности находит широкое применение в промышленности. Однако механически обработанная поверхность нуждается, как правило, в электрохимической обработке — полировке и защитном покрытии. В данной работе исследуются процессы электрополировки и последующего хромирования пескоструйной поверхности. Такая обработка применяется для улучшения качества нитепроводящей гарнитуры машин для производства химических нитей.

Для оптимизации условий электрообработки представляет интерес теоретическое исследование изменения микрорельефа с течением времени. С этой целью рассматривается упрощенная геометрическая модель поверхности для моментов времени $t=0$ и $t=t_1$ (рис. 1). Параметры такой поверхности можно оценить из профилограмм.

Изменение высоты микровыступов Z определяется двумя конкурирующими процессами: уменьшением Z за счет растворения вершины и увеличением Z за счет растворения впадин (растворивание поверхности). В связи с этими двумя процессами средняя линия, показанная пунктиром на рис. 1, с течением времени опускается. Поскольку в ходе процесса площадь основания выступов, а значит, и величина R , остается постоянной, то изменение высоты Z однозначно определяется значением угла при вершине (рис. 1): $Z(t) = Rctg\alpha(t)$. Проводя условное разделение на выступы и впадины и полагая, что выступы — это часть поверхности, расположенная выше, а впадины, соответственно, ниже средней линии, плотности тока через выступы и впадины (i_v и i_n соответственно) можно рассматривать как их средние значения на соответствующих поверхностях.

В такой модели суммарные площади выступов S_v и впадин S_n равны и определяются величиной

$$S = NaR \sin \alpha, \quad (1)$$

где N — число выступов; $a = \sqrt{S_0}$ (S_0 — суммарная площадь оснований выступов); $R = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{S_0}}{N}$.

Изменение высоты выступов с течением времени можно рассчитать по закону Фарадея:

$$Z = Z_0 - \gamma_F \int_0^t (i_v - i_n) dt', \quad (2)$$

где $\gamma_F = \frac{k}{\rho}$ (k — электрический эквивалент, ρ — плотность растворяющегося металла); Z_0 — высота выступов до начала процесса.

Для расчетов по формуле (2) необходимо определить соотношение между плотностями токов через выступы и впадины. Предполагая, что поверхность эквипотенциальна, а скорость процесса лимитируется диф-