

УДК 531:538.9

МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКІВ МЕХАНОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

Р. М. ДЖАЛА¹, Л. В. ЮЗЕВИЧ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

З позицій нерівноважної термодинаміки і фізики поверхні побудовано математичну модель для визначення електрохімічних параметрів на межі металу з інертним середовищем залежно від концентрації електронів провідності і поверхневої енергії з урахуванням внутрішніх механічних напружень, спричинених перерозподілом електронів. За експериментальними значеннями поверхневих натягу та енергії теоретично оцінені ємність і потенціал подвійного електричного шару для діагностування протикорозійного захисту сталі.

Ключові слова: *поверхнева енергія і натяг, метал, подвійний електричний шар, потенціал, ємність, діагностування корозії.*

Вступ. Під час дослідження поверхневих та міжфазних ефектів у металах, що контактують з корозивними середовищами, для діагностування протикорозійного захисту необхідно встановити достовірні значення фізичних характеристик матеріалів, які пов'язують параметри у рівняннях стану.

Виявлено взаємозв'язок між полем механічних напружень та зсувом електродного потенціалу на контурі еліптичного дефекту, заповненого середовищем [1].

Електрохімічна взаємодія середовища з металом посилюється, якщо підвищується енергетичний рівень частинок середовища або кристалічної ґратки металу під дією, зокрема, механічного напруження [2]. Однак взаємовплив напружено-деформованого стану та електрохімічної взаємодії середовищ з металом вивчено недостатньо.

Оцінено зміщення електродного потенціалу та густини струму на межі кругового отвору металу під час деформування в корозивному середовищі [3], які повинні відповідати поверхневим натягу (ПН) σ_h та енергії (ПЕ) γ шарів металу. Для визначення зміщення електродного потенціалу на межі металу зі середовищем необхідно коректно оцінити фізичні величини, які характеризують перерозподіл електронів провідності та механічні напруження в поверхневому шарі металу. Наближений (якісний) підхід до розрахунку електричних зарядів, потенціалів і механічних напружень описано у праці [4], а точніший (кількісний) – у працях [5–7], які використаємо, щоб визначити електричний потенціал та механічні напруження на межі сталі 17Г1С з неелектропровідним газовим середовищем.

Формулювання задачі. Проаналізуємо рівноважний стан однорідного металу (півпростору зі сталі 17Г1С) у газовому інертному середовищі (повітрі), тиск якого $p_c = 100$ кПа. Використаємо декартову систему координат (x, y, z) , вісь x якої спрямована по нормалі n до поверхні $x = 0$. При цьому ділянка металу $x \geq 0$, а осі y, z уважаємо спрямованими вздовж поверхні півпростору. Півпростір металу моделюємо двокомпонентним однорідним суцільним середовищем, що складається з двох неперервних континуумів: електронів провідності та іонів

Контактна особа: Р. М. ДЖАЛА, e-mail: dzhala@ipm.lviv.ua

гратки, для яких виконуються гіпотези суцільності та локальної термодинамічної рівноваги [4, 7, 8]. На межі металу зі зовнішнім інертним газовим середовищем утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ) [4, 7, 8]. Адсорбцію часток на поверхні тіла не враховуємо.

На основі макроскопічних співвідношень фізики поверхні та нерівноважної термодинаміки визначимо взаємозв'язки поверхневих натягу та енергії, ємності, електричного і хімічного потенціалів для ПЕШ, щоб діагностувати протикорозійний захист підземних трубопроводів зі сталі 17Г1С.

Вибір параметрів стану. Для опису теплопровідності використаємо ентропію S (J/(kg·K)) та температуру T (K) локального елемента; для перерозподілу електричних зарядів – концентрацію частинок (електронів) C_e , іонів C_{ion} і відповідні хімічні потенціали M_e, M_{ion} ; для деформування σ_{ij} (Pa), e_{ij} – компоненти тензорів напружень $\hat{\sigma}$ і деформацій \hat{e} ($i, j = 1, 2, 3$) [4, 7].

Позначимо добуток $C_e \cdot z_e = \omega = \omega_V / \rho$; де ω (C/kg), ω_V (C/m³) – питомі електричні заряди локального елемента на одиницю маси і одиницю об'єму відповідно; z_e (C/kg) – електричний заряд одиниці маси електронів провідності. Відношення $M_e / z_e = \Phi = \Phi_0 + \phi(V)$ – модифікований хімічний потенціал електронів провідності (МХПЕП) [7].

Основні рівняння механоелектрики для металу записуємо так [4, 7–9]:

$$\epsilon \epsilon_0 \Delta \Psi = \epsilon \epsilon_0 \Delta \phi = -\rho \omega = -\omega_V, \quad (1)$$

$$\text{Div } \hat{\sigma} + \rho \cdot \omega \cdot \vec{E} = 0, \quad (2)$$

$$\hat{e} = \text{Def } \vec{u}, \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = \left((K - 2G/3)e - \alpha_t K \cdot \Delta T - Kb\phi \right) \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (4)$$

$$\omega_V = \rho \omega = \rho C_\phi (\phi - \gamma_t \cdot \Delta T) + bKe, \quad (5)$$

$$\phi + \psi + \Phi_0 = \text{const}, \quad (6)$$

$$E_x = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial x}; \quad \Omega = \epsilon_0 \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\epsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (7)$$

Тут ρ, ϵ – питома густина і діелектрична проникність матеріалу; δ_{ij} – символ Кронекера; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m – електрична стала; $e = e_{ii}/3$ – перший інваріант тензора деформацій; $\phi = \Phi - \Phi_0, \psi = \Psi - \Psi_0$ – відхилення модифікованого хімічного потенціалу Φ електронів провідності і електричного потенціалу Ψ від їх рівноважних значень Φ_0, Ψ_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні; $\Delta T = T - T_0$ – зміна температури (T – температура в початковому рівноважному стані); K, G – коефіцієнти всебічних стиску і зсуву; C_ϕ – питома електроємність; α_t, b – температурний та електрострикційний коефіцієнти об'ємного розширення; γ_t – коефіцієнт зміни МХПЕП; Ω – поверхневий заряд; E_x – напруженість електричного поля; $\Phi + \Psi$ – електрохімічний потенціал електронів провідності. Співвідношення (6) подає електрохімічний потенціал з точністю до константи.

Електричний потенціал Ψ у середовищі задає рівняння Пуассона (1), а тензор напружень входить у рівняння (2) рівноваги; \vec{u} – вектор переміщень, пов'язаний з тензором деформацій \hat{e} геометричними рівняннями (3) (обмежуємось розглядом задачі, для якої в декартових координатах $\vec{u} = (u_x, 0, 0)$); (4), (5) – рівняння стану локального елемента твердого тіла, а співвідношення (6) впливає з умови квазірівноваги електрохімічного потенціалу для електронів провідності в середовищах, що контактують. Підставивши у формулу (1) параметр ψ із (6), отримаємо рівняння для параметра ϕ .

Граничні умови на поверхні поділу електропровідне тіло–інертне газове середовище [4, 7, 9] (у міжфазному шарі в околі $x = 0$) такі:

$$\sigma_x \equiv \sigma_{xx} = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2; \quad \Omega = \epsilon \epsilon_0 \left(\vec{E}_{cn} - \vec{E}_n \right); \quad \Psi = \Psi_c; \quad \phi = -\Phi_0, \quad (8)$$

де \vec{E}_{cn} , $\vec{E}_n = E_x \cdot \vec{n}$ – складники напруженості електричного поля середовища і металу по нормалі n ; Ψ , Ψ_c – потенціали напруженості електричного поля у металі і зовнішньому середовищі.

Методика визначення розподілів параметрів ϕ , σ_x , σ_y . Оскільки вираз (2) нелінійний, то систему рівнянь (1), (2) з урахуванням виразів (3)–(8) для визначення розподілу потенціалу ϕ і механічних напружень σ_x , σ_y ($\sigma_{yy} = \sigma_y = \sigma_z$) біля межі середовищ розв’язуємо аналітично в переміщеннях (u), використовуючи метод малого параметра $b_* = b \cdot \Phi_0$ згідно з методикою розв’язування задач механіки деформівного твердого тіла з урахуванням електрофізичних процесів у міжфазному шарі [4, 7, 9]. Одержуємо систему двох рівнянь типу (1), (2) для ϕ і u_x .

У результаті знаходимо $\phi = \phi(x)$, $\sigma_x = \sigma_x(x)$, $\sigma_y = \sigma_y(x)$ [4, 7, 9]. Зокрема,

$$\phi = f_\phi(x, k, \Phi_0) = -\Phi_0 \cdot \exp(-kx); \quad k = \sqrt{\rho C_\phi / \epsilon_0}; \quad \sigma_y \approx f_y(x, b, k, \Phi_0), \quad \sigma_x \approx f_x(x, b, k, \Phi_0), \quad (9)$$

де f_x, f_y – аналітичні залежності; $1/k$ – відстань, на якій МХПЕП Φ зменшується в e разів (e – основа натуральних логарифмів).

Метод визначення фізичних характеристик матеріалу. Для розрахунку числових значень фізичних ξ , k , b , Φ_0 і геометричної h характеристик поверхневого шару використаємо співвідношення [9]

$$\int_0^h \sigma_y dx = \sigma_h, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad (10)$$

$$\gamma_e + \xi \gamma_m = \gamma, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi \gamma_m)}{\partial k} = 0, \quad (12)$$

$$\sigma_y + p = 0 \quad (\text{для } x = h) \quad (p = 100 \text{ кПа} - \text{атмосферний тиск}). \quad (13)$$

Тут $\gamma_e = \int_0^h w_e dx$, $\gamma_m = \int_0^h w_m dx$ – електричний та механічний складники ПЕ;

$$w_e = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \quad \text{і} \quad w_m = \frac{\sigma_x (\sigma_x - 4\nu \sigma_y)}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E} - \text{їх густини; } h - \text{ефективна}$$

товщина поверхневого шару; $q_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ С}$ – заряд електрона; $\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)}$;

$$E = G \frac{3K + 4G}{3K + G}; \quad k - \text{варіаційний параметр. Співвідношення (10), (11) описують}$$

поверхневі натяг і енергію; (12) – умову рівноваги поверхневого шару [8]; (13) – ефективну відстань h , на якій розтягувальні напруження приповерхневого шару компенсує зовнішній гідростатичний атмосферний тиск (її вважаємо ефективною товщиною приповерхневого шару).

Співвідношення (10)–(13) придатні для визначення змін поверхневих натягу та енергії, якщо наперед відомі характеристики матеріалу металу у рівняннях стану (4), (5).

Розв’язавши вирази (1)–(8), знаходимо $\phi = \phi(x)$, $\sigma_x = \sigma_x(x)$, $\sigma_y = \sigma_y(x)$ (9) і підставляємо їх у систему нелінійних рівнянь (10)–(13) з чотирма невідомими ξ , k , b , h , за якими [7, 9]

$$\Phi_0 = \frac{q_0 W_e}{2 \epsilon_0 k^2} \cdot (2 - \exp(-k Z_b));$$

$$Z_b = \frac{3}{4 k_F} \left(\frac{\pi}{2} + \left(\frac{5 E_V}{3 E_F} - 1 \right) \arcsin \sqrt{\frac{3 E_F}{3 E_F + 5 E_V}} - \sqrt{\frac{5 E_V}{3 E_F}} \right), \quad (14)$$

де E_F – енергія Фермі; E_V – робота виходу електрона з металу; k_F – хвильовий вектор Фермі; W_e – об’ємна густина електронів провідності металу далеко від поверхні (на віддалі більше 30 nm) ($[W_e] = 1/\text{m}^3$); Z_b – зміщення подвійного електричного шару відносно межі тіла [7].

Електричний складник поверхневої енергії γ_e подамо через ємність C поверхневого електричного конденсатора і електричний потенціал (Гальвані-потенціал) $\Delta\Psi$ так [7]:

$$\gamma_m = \Omega^2 / (2 \cdot C) = C \cdot \Delta\Psi^2 / 2, \quad C = \epsilon_0 \cdot k / 2, \quad d = 2 / k, \quad (15)$$

де d – ефективна відстань між пластинами поверхневого конденсатора, який відповідає подвійному електричному шару.

Результати розрахунків. Описану методику визначення характеристик ξ , k , b , h застосували для сталі 17Г1С (за температури 20°C і атмосферного тиску $p = 100$ кПа). Для цього використали результати теоретичних і експериментальних досліджень [9–13]: $E = 211$ ГПа; $\nu = 0,29$; $\rho = 7874$ кг/м³; $E_F = 11,12$ eV; $W_e = 1,7 \cdot 10^{29}$ 1/м³; $\sigma_h = 2,91$ N/m; $\gamma = 2,68$ J/m²; $E_v = 4,59$ eV.

Отримані в результаті обчислень фізичні величини, які характеризують поверхневий шар сталі, наведено у таблиці. Значення величин σ_h , γ усереднено по товщині міжфазного шару.

Фізичні величини, які характеризують властивості поверхневого шару сталі 17Г1С

МХПЕП Φ_0	4,0 V
Електрострикційний коефіцієнт об’ємного розширення b	0,22 V ⁻¹
Обернена відстань k , на якій МХПЕП зменшується в e разів	2,3 · 10 ¹⁰ 1/m
Безрозмірний коефіцієнт ξ , який характеризує внесок механічного складника у поверхневу енергію	0,44
Електричний складник ПЕ γ_e	1,70 J/m ²
Механічний складник ПЕ $\xi \gamma_m$	0,98 J/m ²
Поверхневий заряд Ω	0,59 C/m ²
Товщина поверхневого шару h	0,61 nm
Ємність подвійного електричного шару C	102 mF/m ²
Потенціал подвійного електричного шару $\Delta\Psi$	5,8 V
Відстань між пластинами поверхневого конденсатора $d = 2/k$	0,087 nm

ВИСНОВКИ

На основі підходів фізики поверхні та термодинаміки нерівноважних процесів визначено фізичні величини у рівняннях стану для сталі, які характеризують перерозподіл електронів провідності та відповідних механічних напружень у приповерхневому шарі металу на межі з інертним газовим середовищем. За розділення поверхневої енергії на електричний і механічний складники оцінено фізичні характеристики матеріалу, залежні від модифікованого хімічного потенціалу електронів провідності Φ_0 , і наведено відповідні результати для сталі 17Г1С. Визначено модифікований хімічний потенціал електронів провідності Φ_0 , ємність

подвійного шару C і електричний потенціал $\Delta\psi$ (потенціал Гальвані), які можна використовувати для діагностування елементів металоконструкцій в агресивному середовищі та уточнювання енергетичних характеристик поверхневих і міжфазних шарів.

РЕЗЮМЕ. С позиций неравновесной термодинамики и физики поверхности построена математическая модель для определения электрохимических параметров на границе металла с инертной средой в зависимости от концентрации электронов проводимости и поверхностной энергии с учетом внутренних механических напряжений, вызванных перераспределением электронов. С использованием экспериментальных значений поверхностных натяжения и энергии теоретически определены емкость и потенциал двойного электрического слоя для диагностирования антикоррозионной защиты стали.

SUMMARY. From the positions of non-equilibrium thermodynamics and physics of surface a mathematical model is built for the electrochemical parameters at the metal boundary with an inert environment depending on the concentration of electrons of conductivity and surface energy taking into account the internal mechanical stresses caused by the redistribution of electrons. With the use of experimental values the surface energy and surface tension a capacity and potential of the double electric layer for diagnostic of steel corrosion protection is calculated.

1. Стащук М. Г. Розрахунок катодних та анодних ділянок, зніційованих полем напружень на межі еліптичного отвору із середовищем // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 4. – С. 60–68.
(*Stashchuk M. H. Stress-induced cathodic and anodic regions on the boundary between an elliptic hole and a medium // Materials Science. – 2011. – 46, № 4. – P. 493–504.*)
2. Стащук М. Г. Врахування впливу середовищ в оцінюванні експлуатаційної здатності металевих виробів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 6. – С. 60–66.
(*Stashchuk M. H. Analysis of the influence of media on the evaluation of the serviceability of metallic products // Materials Science. – 2013. – 48, № 6. – P. 757–764.*)
3. Стащук М. Г. Корозійні струми на катодних та анодних ділянках кругового концентратора напружень // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – **49**, № 3. – С. 96–101.
(*Stashchuk M. H. Corrosion currents in the cathodic and anodic sections of a circular stress concentrator // Materials Science. – 2013. – 49, № 3. – P. 386–393.*)
4. Бурак Я. Й., Галапац Б. П., Гнідець Б. М. Фізико-механічні процеси в електропровідних тілах. – К.: Наук. думка, 1978. – 232 с.
5. Yuzevych V. M., Dzhalala R. M., and Koman V. P. Analysis of metal corrosion under conditions of mechanical impacts and aggressive environments // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2017. – **39**, № 12. – P. 1655–1667.
6. Валяшек В. Б., Каплун А. В., Юзевич В. М. Математичне та комп'ютерне моделювання фізичних характеристик матеріалу у вершині тріщини з урахуванням ефекту зміцнення // *Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво.* – 2015. – № 18. – С. 97–104. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Kitonv_2015_18_18.
7. Юзевич В. М., Сопрунюк П. М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. – Львів: СПОЛІОМ, 2005. – 292 с.
8. Партенский М. Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *Успехи физ. наук.* – 1979. – **128**, вып. 1. – С. 69–106.
9. 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. – № 41 (117). – С. 20–27.
10. *Таблицы физических величин* / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
11. Eustathopoulos N. and Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // *Current Topics in Mat. Sci.* – 1980. – **4**. – P. 281–360.
12. Alden M., Mirbt S., and Skriver H. L. Surface magnetism of iron, cobalt and nickel // *Phys. Rev. B.* – 1992 – **46**, № 10. – P. 6303–6312.
13. Куттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Одержано 26.12.2017