

Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов

Ю.А.Попов

Государственный научный центр РФ, Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, факс (095) 975–2450

Рассмотрены современные теоретические модели активно-пассивного перехода и пассивного состояния металлов. Приведены общие закономерности, определяющие механизмы функционирования оксидного пассивирующего слоя, а также адсорбционной и солевой пассивации. Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	435
II. Формирование оксидного пассивирующего слоя при активно-пассивном переходе ($\varphi_0 < \varphi < \varphi_a$)	436
III. Процессы в стационарном оксидном пассивирующем слое при $\varphi_a < \varphi < \varphi_p$	439
IV. Другие модели пассивного состояния металлов	446
V. Адсорбционная и фазовоуплотненная теории пассивности	447
VI. Теория солевой пассивации	449
VII. Заключение	450

I. Введение

Несмотря на многолетние исследования пассивного состояния металлов и накопленный в этой области экспериментальный материал, к настоящему времени не сложилось единого мнения о механизме образования^{1–19} и функционирования^{20–25} пассивирующего (оксидного) слоя (ПС). Пассивирующая система термодинамически неравновесна, поэтому при ее исследовании наиболее эффективны методы измерения *in situ*. По-видимому, по этим и другим причинам иногда нарушается преемственность при изучении проблемы пассивности, т.е. выработанные представления отбрасывают и заменяют новыми. В связи с этим необходим анализ моделей пассивности и их сопоставление.

Развитие представлений о механизме образования ПС прошло несколько этапов. Первоначально существовала концепция равновесного фазового оксида (фазовоуплотненная концепция), которая была разработана в основном представителями немецкой школы электрохимиков.^{26–34} В соответствии с этой концепцией пассивация связана с механическим экранированием поверхности металла (*S*) (термодинамически равновесным слоем оксида, постоянство пассивного тока объясняется химическим растворением оксида. Но постепенно в данной концепции обнаружились противоречия. Так, критические потенциалы поляризационных кривых — потенциалы активации и пассивации — отличались

от потенциалов образования соответствующих оксидов. Например, в случае железа отличие достигает 0.63 В (н.в.э.).²⁶ С фазовоуплотненной концепцией не согласуется и наблюдаемая зависимость потенциалов активации и пассивации от состава электролита, способа обработки поверхности металла и ее свойств. Постулат о постоянстве пассивного тока, эквивалентного скорости химического растворения пассивирующего оксида, был опровергнут экспериментальными данными, доказавшими электрохимический механизм перехода запассивированного металла в раствор. Но вместе с тем, несмотря на указанные противоречия, Феттер предложил подход,²⁶ позволяющий объяснить стабильное существование и функционирование ПС. Согласно результатам исследований^{19, 25, 26} стабильность обусловлена ионным обменом между ПС и электролитом, что соответствует общим условиям термодинамического равновесия двух фаз.

К концу 1970-х годов в целом противоречивая фазовоуплотненная модель содержала правильные представления о том, что оксидному слою принадлежит существенная роль в механизме пассивации. Эти представления были развиты в работах^{35–46}, авторы которых рассмотрели процессы ионного переноса между межфазными границами и влияние колебаний ионов в узлах кристаллической решетки. Были исследованы процессы кластерного роста оксидных ПС на железе, никеле, меди и других металлах, а также рассмотрены полупроводниковые свойства ПС и механизм нарушения пассивного состояния. В работе⁴⁷ сформулированы следующие положения, которые могут служить критериями систематизации моделей пассивного состояния.

1. Пассивирующий слой стабильно функционирует при условии равновесия между оксидом и электролитом, реализуемого за счет обмена ионами кислорода. Поскольку запассивированный металл анодно растворяется, то равновесие является неполным. В равновесии с электролитом находится

Ю.А.Попов. Доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГУП НИФХИ. Телефон: (095) 129–6253. Область научных интересов: физика металлов, теория пассивного состояния, электрохимия.

Дата поступления 14 ноября 2003 г.

лишь кислородная подрешетка ПС. В целом система оксид – электролит термодинамически неравновесна и при ее анализе необходимо учитывать кинетические факторы.

2. Анионный состав стационарного ПС сохраняется неизменным; анионы по механизму прыжковой миграции в решетке ПС постепенно смещаются вслед за смещением межфазной границы металл – оксид (М – О). Состав катионной (металлической) подрешетки ПС непрерывно обновляется вследствие перехода в электролит ионов M_{ox}^{z+} , при этом их связи с анионами O_{ox}^{2-} , мигрирующими в объеме ПС, разрываются. Но часть ионов M_{ox}^{z+} , диффундирующих через ПС от границы М – О, переходит в электролит независимо от миграции анионов кислорода, при этом ячейки оксида в ПС непрерывно исчезают.

3. В стационарном режиме на границе М – О непрерывно образуются новые ячейки оксида, компенсирующие их растворение в электролите. За счет этого обеспечивается стабильность ПС. Ионы O_{ox}^{2-} внедряются в металл, т.е. идет компенсирующий процесс «переработки» металла в пассивирующий оксид, объем которого, как правило, превышает исходный объем металла.

4. В процессе «переработки» металла возникает проблема баланса пространства, обусловленная различием объемов, которые занимают исходный металл и полученный из него оксид. Баланс соблюдается за счет неравновесных вакансий по ионам металла, которые образуются на границе оксид – электролит (О – Э) и диффундируют через ПС к границе М – О, где превращаются в вакансии по ионам кислорода.^{19, 25} Это первая роль неравновесных вакансий.

5. Область пассивности имеет конечную протяженность (длину), т.е. теория пассивности должна описывать транспассивный переход.^{19, 23, 25} Для этого обязателен учет диффузии в ПС, вследствие которой концентрация неравновесных вакансий (т.е. точечная дефектность ПС) зависит от анодного потенциала φ и влияет на длину ПС. При малой дефектности ПС (в случае, например, Al, Ti, Ta, Zr) потенциал перехода может быть весьма высоким. Это вторая роль неравновесных вакансий.

6. Теория пассивности должна на основе единой модели объяснять механизм процессов на межфазных границах О – Э и М – О, а также ионный перенос между этими границами.

Поведение металлов в растворах электролитов характеризуется зависимостью плотности тока их анодного растворения i_a от межфазного скачка потенциала. Форма поляризационной кривой, общая для таких металлов, как например, Fe, Ni, Cr, представлена на рис. 1.

Величина φ определяет состояние поверхности металла в электролите. Известны четыре основных состояния

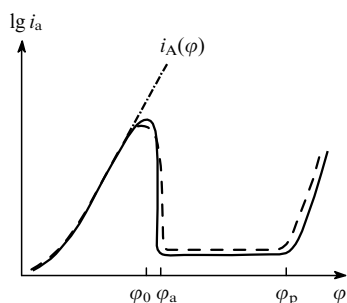


Рис. 1. Экспериментальная²⁶ (сплошная линия) и расчетная¹⁹ (штриховая линия) зависимости плотности тока растворения металла (i_a) в электролите от анодного потенциала.

$i_A(\varphi)$ — плотность тока в тафелевой области, $(\varphi_0 - \varphi_a)$ — активно-пассивный переход, $(\varphi_a - \varphi_p)$ — область пассивности.

поверхности: активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивное, транспассивное, которым на рис. 1 соответствуют четыре интервала значений потенциала: $\varphi < \varphi_0$, $\varphi_0 < \varphi < \varphi_a$, $\varphi_a < \varphi < \varphi_p$, $\varphi > \varphi_p$. Характерные точки φ_0 , φ_a , φ_p являются функциями свойств металла, электролита и их взаимодействия.

В настоящем обзоре изложены представления о механизме и кинетике процессов в двух основных и наиболее сложных состояниях — активно-пассивного перехода и собственно пассивного.

Многообразие коррозионных явлений нельзя охватить какой-либо одной теорией. При исследовании конкретной системы необходимо знать ее специфику. Например, чтобы учесть неполную упорядоченность (аморфность) структуры ПС, нужно определить статистический разброс ее межатомных расстояний и угловых направлений. Специфическим может быть микромеханизм взаимодействия металла с электролитом и т.д.

Но вместе с тем формы поляризационных кривых для многих металлов примерно одинаковые: на них имеются названные выше участки активного и пассивного растворения, активно-пассивного и транспассивного переходов. Это свидетельствует о возможности (необходимости) построения единой теоретической модели максимально упрощенных процессов, определяющих форму полных поляризационных кривых. К таким процессам относятся ионные переходы через межфазные границы ПС с металлом и электролитом, миграция ионов в структуре ПС, увеличение ее точечной дефектности с ростом потенциала, кристаллизация ПС на участке активно-пассивного перехода. Кинетика этих процессов по-разному зависит от анодного потенциала и каждому участку соответствует доминирующий процесс (этим и обусловлена смена участков при росте потенциала). Элементарная единая модель является основой («каркасом»), модифицируя или дополняя которую с учетом специфических факторов, можно рассматривать конкретные системы. По мнению автора, этой цели служит изложенная в обзоре теория, которая открыта для указанных дополнений и модификаций.

II. Формирование оксидного пассивирующего слоя при активно-пассивном переходе ($\varphi_0 < \varphi < \varphi_a$)

По результатам многочисленных исследований установлено, что составы и структуры пассивирующих слоев на таких металлах, как Fe, Cr, Ni, Mo, Cu соответствуют составам и структурам оксидов M_nO_m (на железе, например, Fe_2O_3 или Fe_3O_4). Об этом свидетельствуют данные, полученные на ранних стадиях изучения ПС методами рентгеноструктурного анализа,²⁶ послойного стравливания, а также современными методами туннельной и оптической спектроскопии.^{45, 46} Все большее применение при исследовании ПС находят эллипсометрические методы.^{48–52} Перспективен метод эллипсометрической топографии,^{53, 54} информативность которого определяется тем, что прохождение излучения через структуру ПС зависит от длины волны излучения.

Если структура оксидного ПС неупорядочена (т.е. аморфна, как на Al, Ti, Ta, Zr и др.), то ее можно рассматривать, считая статистически разбросанными межатомные расстояния и угловые направления. Однако при этом оказывается,²⁵ что в конечные выражения для плотности пассивного тока и других величин входят дисперсии межатомных расстояний и угловых направлений, а также напряженности электрического поля в ПС. Проблема независимого определения этих характеристик пока не решена.

В соответствии с изложенным и общей теорией гетерогенного образования новой фазы^{1–18} в работах^{18–21} пред-

полагается, что на начальной стадии механизма формирования ПС на поверхности анодно-растворяющегося металла образуются двумерные зародыши оксида $\text{MO}_{z/2}$. Образование начинается в точке φ_0 второго участка поляризационной кривой и завершается в точке φ_a конца этого участка (см. рис 1).

В стационарном режиме вероятность I_e появления зародышей (число зародышей на 1 см^2 в 1 с) является растущей функцией анодного потенциала φ . Соответственно растет и стационарная степень заполнения Θ_e ими поверхности S , достигающая в точке φ_a максимального значения $\Theta_e(\varphi_a) \sim 1$.

Дальнейший рост потенциала обуславливает переход в пассивную область, в которой толщина $\delta(\varphi)$ пассивирующего слоя увеличивается, при этом сохраняется равновесие оксида с электролитом. Действительно, в этой области устанавливается равновесное значение потенциала φ_{pb} , а избыточная разность потенциалов $(\varphi - \varphi_{pb})$ затрачивается на толщину $\delta(\varphi)$ пассивирующего слоя.

В настоящем разделе рассмотрены современные модельные представления о кинетике образования ПС, о функциональных зависимостях I_e , Θ_e и плотности анодного тока i_a от потенциала, от энергии межчастичных связей, энергетической неоднородности поверхности металла и других величин. Такие зависимости описывают почти вертикальный спад тока на участке активно-пассивного перехода, т.е. его уменьшение на 5–7 порядков в узком интервале значений потенциала $\varphi_0 < \varphi < \varphi_a$, составляющем всего лишь 50–70 мВ.

1. Кинетика кристаллизации пассивирующего слоя

Моделирование процесса кристаллизации ПС на поверхности металла основано на молекулярно-кинетической теории образования новой фазы. Созданная в середине 1970-х годов ^{1–18} она сохранила свое значение и в настоящее время. В соответствии с этой теорией зародыши пассивирующего слоя возникают в результате последовательного присоединения частиц к граням уже имеющихся двумерных кристалликов (дозародышей).

Молекулярно-кинетическая теория ^{1–18} отличается от известных термодинамических теорий Фольмера и Гиббса, рассматривавших образование зародышей как простой процесс конденсации частиц без какого-либо структурирования. При последовательном присоединении частиц к кристаллику учитываются строение его поверхности, влияние ближайших соседей и возможность образования кристаллической решетки. Авторы работ ^{1–14} отметили, что принципиально важные стадии в этих процессах можно установить с помощью простых моделей, аппроксимирующих кристаллическую структуру точечной решеткой или структурой из кубиков. Для таких моделей характерно приближение взаимодействия ближайших соседей, в соответствии с которым силы взаимодействия между реальными частицами быстро уменьшаются.

Пусть r_0 — межатомное расстояние в кристаллике, а его размер $a = nr_0$ изменяется в результате элементарных переходов типа $a \rightarrow a \pm r_0$, т.е. присоединения или отделения периферийного кристаллического ряда с превращением кристаллика со стороной a в кристаллик со стороной $a \pm r_0$. Если P и V вероятности и скорости переходов

$$\begin{aligned} P_{a \rightarrow a \pm r_0}, \quad P_{a \pm r_0 \rightarrow a}, \\ V_{a \rightarrow a \pm r_0}, \quad V_{a \pm r_0 \rightarrow a} \end{aligned} \quad (1)$$

n_a — концентрация кристалликов со стороной a , то

$$V_{a \rightarrow a \pm r_0} = n_a P_{a \rightarrow a \pm r_0}, \quad (2)$$

$$V_{a \pm r_0 \rightarrow a} = n_{a \pm r_0} P_{a \pm r_0 \rightarrow a}.$$

При $a \gg r_0$ справедливы соотношения

$$P_{a+r_0 \rightarrow a} \simeq P_{a \rightarrow a-r_0}, \quad (3)$$

$$P_{a \rightarrow a+r_0} \simeq P_{a-r_0 \rightarrow a}.$$

Результирующая скорость прямых и обратных стационарных переходов (I) определяется уравнением

$$I = V_{a-r_0 \rightarrow a} - V_{a \rightarrow a-r_0} = V_{a \rightarrow a+r_0} - V_{a+r_0 \rightarrow a} \quad (4)$$

или

$$\begin{aligned} I &= V_{a \rightarrow a+r_0} - V_{a+r_0 \rightarrow a} = \\ &= n_a(P_{a \rightarrow a+r_0} - P_{a \rightarrow a-r_0}) - P_{a \rightarrow a-r_0}(n_{a+r_0} - n_a). \end{aligned} \quad (5)$$

Если a достигнет значения $a_2 = n_2 r_0$, где n_2 — число частиц на ребре двумерного зародыша, то

$$P_{a_2 \rightarrow a_2+r_0} = P_{a_2 \rightarrow a_2-r_0}.$$

Кроме того, при достаточно большом значении a

$$n_{a+r_0} - n_a \simeq \left(\frac{dn_a}{da} \right) r_0, \quad (6)$$

$$a \gg r_0.$$

С учетом уравнения (5) получаем

$$I_e = \left(P_{a \rightarrow a-r_0} \frac{dn_a}{da} \right)_{a=a_2}. \quad (7)$$

Первый сомножитель в правой части можно выразить через работу образования периферийного кристаллического ряда (W_{a_2})

$$P_{a_2 \rightarrow a_2-r_0} = \text{const} \left[a_2 \exp \left(- \frac{W_{a_2}}{kT} \right) \right]^2. \quad (8)$$

Показатель степени, равный двум, учитывает, что для перехода квадратного зародыша с ребром a_2 в зародыш с ребром $a_2 + r_0$ нужно, чтобы к двум смежным ребрам одновременно присоединились два ряда частиц; a_2^2 — площадь подложки, на которой образуется зародыш. Второй сомножитель находят с помощью уравнений (3) и (4), представленных в форме

$$\frac{n_{a+r_0} - n_a}{n_a - n_{a-r_0}} = \frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}}, \quad (9)$$

$$\frac{P_{a \rightarrow a+r_0}}{P_{a \rightarrow a-r_0}} = \left[\exp \left(- \frac{W_a - W_a^*}{kT} \right) \right]^2.$$

Здесь $(W_a^* - W_a)$ — разность энергий присоединения и отрыва периферийного ряда частиц.²⁵ Из соотношений (6), (8), (9) следует

$$\ln \left(\frac{dn_a}{da} \right)_{a+a_2} - \ln \left(\frac{dn_a}{da} \right)_a = r_0 \frac{d}{da} \left(\ln \frac{dn_a}{da} \right), \quad (10)$$

$$r_0 \frac{d}{da} \left(\ln \frac{dn_a}{da} \right) = \left[\exp \left(- \frac{W_a - W_a^*}{kT} \right) \right]^2.$$

Отсюда в соответствии с данными работ ^{2,5}

$$\left(\frac{dn_a}{da} \right)_{a=a_2} = \text{const} \cdot \exp \left(- \frac{W}{2kT} \right), \quad (11)$$

где $a_2 = n_2 r_0$, $W = 2n_2 \Psi$ (Ψ — энергия связи двух частиц, расстояние между которыми r_0).

Если n_2 — число частиц на ребре квадратного двумерного зародыша и $a_2 > a$, то работу его образования можно представить в виде произведения периметра (L) на удельную краевую энергию зародыша (κ)

$$W = L\kappa,$$

где $L = 4a_2$, $\kappa = \Psi/2r_0$. С учетом формул (7), (8), (11) получаем

$$I_e = \text{const} \left[a_2 \exp\left(-\frac{W_{a_2}}{kT}\right) \right]^2 \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right), \quad (12)$$

$$a_2 = n_2 r_0,$$

$$W_{a_2} = \left(\Psi - \frac{\Psi}{n_2} \right),$$

$$W = 2n_2 \Psi.$$

Сомножители в правой части уравнения (12) учитывают (через величины W_{a_2} и W) соответственно структурирование и конденсацию частиц.

В работе¹⁹ показано, что при формировании ПС на поверхности анодно-растворяющегося металла число частиц на ребре зародыша пассивирующего оксида равно

$$n_2(\varphi) = \frac{\Psi}{ze(\varphi - \varphi_{p1}) + \Psi_0 - \Psi},$$

где φ_{p1} — потенциал образования пассивирующего оксида $\text{MO}_{z/2}$, Ψ_0 — энергия связи частиц зародыша оксида с металлической подложкой.

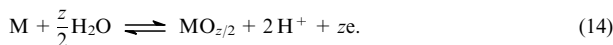
В соответствии с уравнением (12), скорость образования оксида будет

$$I_e(\varphi) \simeq I_0 \exp\left[-\frac{2\Psi^2/kT}{ze(\varphi - \varphi_{p1}) + \Psi_0 - \Psi}\right]. \quad (13)$$

Данная формула согласуется с формулой, приведенной в работе¹¹.

2. Заполнение поверхности металла пассивирующим оксидом

Процесс заполнения поверхности металла пассивирующим оксидом рассмотрен в исследованиях^{19, 26}. Зародыши оксида возникают по реакции



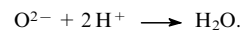
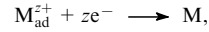
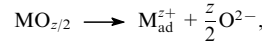
Источниками ионов являются различные фазы — металл M и водный электролит. В этом состоит специфика формирования ПС. При активно-пассивном переходе зародыши $\text{MO}_{z/2}$ равновесны лишь относительно металлической фазы. Для полного равновесия межфазный потенциал на границе с электролитом должен иметь определенное значение, которое при $\varphi < \varphi_a$ еще не достигается. Поэтому через некоторое (среднее) время жизни зародыши растворяются.

Действительно, при активно-пассивном переходе уход катионов M^{z+} из $\text{MO}_{z/2}$ в электролит (растворение) непрерывно компенсируется их поступлением из металлической подложки, т.е. катионная подрешетка зародыша стационарно сохраняется. В этом смысле критический зародыш $\text{MO}_{z/2}$, как сказано выше, равновесен относительно металла M , его размер a_2 определяется обычным уравнением

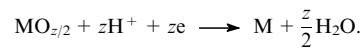
$$\sum_i \mu_i v_i = ze\varphi,$$

где μ_i , v_i — соответственно химический потенциал и стехиометрическое число для i -го реагента уравнения (14).

Кислородная подрешетка зародыша $\text{MO}_{z/2}$ не стационарна, так как уход в электролит анионов O^{2-} ничем не компенсируется. Он сопровождается реакциями



Суммарный процесс можно выразить реакцией



Плотность тока, обусловленного уходом кислорода, равна

$$I_{\text{O}}(\varphi_b) = \quad (15)$$

$$= i_{\text{ex}} \left\{ \exp \left[\alpha_{\text{O}} \frac{z_{\text{O}} F}{RT} (\varphi_b - \varphi_{\text{pb}}) \right] - \exp \left[-\beta_{\text{O}} \frac{z_{\text{O}} F}{RT} (\varphi_b - \varphi_{\text{pb}}) \right] \right\},$$

где i_{ex} — ток обмена; α_{O} , β_{O} — коэффициенты переноса ($\alpha_{\text{O}} + \beta_{\text{O}} = 1$, $z_{\text{O}} = 2$); F — число Фарадея; φ_b — потенциал межфазной границы; φ_{pb} — потенциал парциального кислородного равновесия. И лишь в конце перехода, т.е. при значении $\varphi \sim \varphi_a$ (см. рис. 1), достигается равновесие оксида с электролитом по ионам кислорода, при котором

$$\varphi_b(\varphi) = \varphi_{\text{pb}}, \quad (16)$$

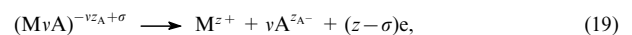
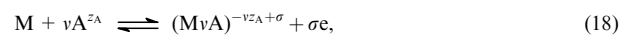
$$\varphi = \varphi_a,$$

где φ_{pb} определяется условием

$$I_{\text{O}}(\varphi_{\text{pb}}) = 0. \quad (17)$$

Таким образом, в конце активно-пассивного перехода растворение пассивирующих зародышей постепенно прекращается, первый монослой оксида становится сплошным, достигается значение $\Theta_e(\varphi_a) = 1$ и совершается плавный переход в пассивную область.^{19, 20}

Однако изложенным физическая картина активно-пассивного перехода не исчерпывается, так как одновременно с реакцией (14) протекает конкурирующий процесс активного анодного растворения по схеме



$\text{A}^{z_{\text{A}-}}$ — активирующие анионы электролита, σ — доля электронного заряда, участвующая в хемосорбционной связи. Поверхность металла заполняется не только двумерными зародышами (степень заполнения $\Theta_e(\varphi)$), но и поверхностными комплексами $(\text{MvA})^{-vz_{\text{A}}+\sigma}$ (степень заполнения $\Theta_a(\varphi)$). Стационарные уравнения для $\Theta_e(\varphi)$ и $\Theta_a(\varphi)$ имеют вид

$$(1 - \Theta_a - \Theta_e)K_a(\varphi) = \Theta_a K_i(\varphi), \quad (20)$$

$$(1 - \Theta_a - \Theta_e)I_e = \Theta_e I_{\text{O}}(\varphi),$$

где $K_a(\varphi)$, $K_i(\varphi)$ — соответственно скорости адсорбции активирующих анионов $\text{A}^{z_{\text{A}-}}$ и ионизации промежуточных комплексов $(\text{MvA})^{-vz_{\text{A}}+\sigma}$,

$$K_a(\varphi) = k_a C_a^v \exp \left[\frac{\alpha_a (z_{\text{A}} - \sigma) F \varphi}{RT} \right],$$

$$K_i(\varphi) = k_i \exp \left[\frac{\alpha_i (z_{\text{M}} - \sigma) F \varphi}{RT} \right].$$

k_a , C_a^v и k_i — предэкспоненциальные множители; α_a и α_i — коэффициенты переноса анионов и ионов промежуточных комплексов.

Отсюда

$$\Theta_e = \frac{I_e}{I_0 + (1 + \Theta'_a)I_e} (1 - \Theta'_a), \quad (21)$$

$$\Theta_a = (1 - \Theta_e)\Theta'_a,$$

$$\Theta'_a = \frac{K_a(\varphi)}{K_a(\varphi) + K_i(\varphi)}. \quad (21a)$$

Анодные токи (скорости) $I_e(\varphi)$, $i_a(\varphi)$ процессов (14), (19) по-разному зависят от потенциала φ_0 . При малых φ доминируют реакции (19) и заполнение $\Theta_e(\varphi)$ мало. С ростом φ скорость $I_e(\varphi)$ увеличивается и в точке $\varphi = \varphi_0$ (см. рис. 1) $I_e(\varphi_0) \sim i_a(\varphi_0)$. Начинается преимущественное рождение двумерных зародышей, обусловленное сильной зависимостью I_e от φ , и плотность тока анодного растворения уменьшается на несколько порядков при изменении φ в узком интервале, составляющем лишь десятки милливольт. Суммарная плотность тока $j(\varphi)$, обусловленного переходом ионов M^{z+} в электролит, описывается уравнением

$$j(\varphi) = \Theta_a(\varphi)K_i(\varphi) + [I_0(\varphi_b) + i_0(\varphi_b)]\Theta_e(\varphi), \quad (22)$$

где

$$i_0(\varphi_b) = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z_M F}{RT} \varphi_b\right),$$

i_0 — предэкспоненциальный множитель, α — коэффициент переноса частицы.

Формула (22) учитывает вклад всех механизмов в величину $j(\varphi)$. Первое слагаемое в правой части соответствует активному растворению; второе связано с растворением зародышей со скоростью $I_0(\varphi_b)$, в результате которого ионы M_{ox}^{z+} «выкрашиваются»; третье учитывает перенос ионов металла через зародыши в раствор, их миграцию через двумерный слой пассивирующего оксида; для пассивной области $\varphi > \varphi_a$ оно главное.

3. Энергетическая неоднородность поверхности металла

Изложенные выше представления составляют основу современной теории формирования ПС. Их развитием служит учет энергетической неоднородности поверхности, которая выражается в том, что различные участки поверхности ΔS_i взаимодействуют с электролитом с разной интенсивностью и генерируют неодинаковую плотность тока анодного растворения. Каждый достаточно малый участок можно характеризовать энергией Ψ_{0i} , а поверхность представить в виде суммы

$$S = \sum_i \Delta S_i(\Psi_{0i})$$

или интеграла

$$S = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} ds(\Psi_{0i}),$$

пределы $\varepsilon_{\max}$, $\varepsilon_{\min}$ которого зависят от свойств металла. Для описания электродных процессов вводится автономно задаваемая функция $f(\Psi_{0i})$ статистического распределения энергий Ψ_{0i} на поверхности, локальная плотность тока $j(\varphi, \Psi_{0i})$, локальное заполнение $\Theta(\varphi, \Psi_{0i})$. Их интегральные значения определяются уравнениями

$$\int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} f(\Psi_{0i}) d\Psi_{0i} = 1, \quad (23)$$

$$i_a(\varphi) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} d\Psi_{0i} f(\Psi_{0i}) j_i(\varphi, \Psi_{0i}),$$

$$\Theta_e(\varphi) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} d\Psi_{0i} f(\Psi_{0i}) \Theta_{ei}(\varphi, \Psi_{0i}).$$

Энергия Ψ_{0i} связи частиц зародыша с металлом входит в вероятность (13) и, следовательно, во все остальные величины. Выражения для локальных степеней заполнения и локальных токов следующие:

$$\Theta_{ei}(\varphi, \Psi_{0i}) = \frac{I_{ei}(\varphi, \Psi_{0i})[1 - \Theta'_a(\varphi)]}{I_0(\varphi_b) + [1 - \Theta'_a(\varphi)]I_{ei}(\varphi, \Psi_{0i})}, \quad (24)$$

$$\Theta_{ai}(\varphi, \Psi_{0i}) = [1 - \Theta_{ei}(\varphi, \Psi_{0i})]\Theta'_a(\varphi),$$

$$I_{ei}(\varphi, \Psi_{0i}) = I_0 \exp\left[-\frac{2\Psi^2/kT}{ze(\varphi - \varphi_0) + \Psi_{0i} - \Psi}\right],$$

$$j_i(\varphi, \Psi_{0i}) = \Theta_{ai}(\varphi, \Psi_{0i})K_i(\varphi) + [I_0(\varphi_b) + i_0(\varphi_b)]\Theta_{ei}(\varphi, \Psi_{0i}).$$

Формулы (23), (24) совместно определяют полное заполнение $\Theta_e(\varphi)$ поверхности S двумерным пассивирующим слоем оксида и полную плотность анодного тока $i_a(\varphi)$ в области активно-пассивного перехода. Из системы уравнений (23), (24) и (21a) получаем

$$\Theta_e(\varphi) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} d\Psi_{0i} f(\Psi_{0i}) \Theta_{ei}(\varphi, \Psi_{0i}),$$

$$i_a(\varphi) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} d\Psi_{0i} f(\Psi_{0i}) j_i(\varphi, \Psi_{0i}),$$

$$i_A(\varphi) = \frac{K_a(\varphi)K_i(\varphi)}{K_a(\varphi) + K_i(\varphi)},$$

$$i_a(\varphi) = i_A(\varphi)[1 - \Theta_e(\varphi)] + [I_0(\varphi_b) + i_0(\varphi_b)]\Theta_e(\varphi),$$

где $i_A(\varphi)$ — плотность тока активного растворения участков поверхности металла, свободных от пассивирующих двумерных зародышей.

Последнее выражение представляет общую формулу тока растворения $i_a(\varphi)$ во всем диапазоне изменения потенциала. Результаты расчета по этой формуле (см. штриховую линию на рис. 1) совпадают с экспериментальными данными.²⁶

В допассивной области $\varphi < \varphi_0$ основную роль играют функции $i_A(\varphi)$ и $\Theta_e(\varphi)$. Расчеты показали, что до максимума поляризационной кривой (т.е. при $\varphi < \varphi_0$) основной вклад в полный анодный ток $i_a(\varphi)$ вносит процесс активного растворения, ибо степень заполнения $\Theta_e(\varphi)$ мала и главную роль играет величина $i_A(\varphi)$. После максимума, т.е. на участке активно-пассивного перехода степень заполнения $\Theta_e(\varphi)$ быстро возрастает, и активное растворение все более вытесняется процессом двумерного зародышеобразования. В точке $\varphi = \varphi_a$ формируется сплошной монослой с $\Theta_e \approx 1$ и начинается область собственно пассивности $\varphi > \varphi_a$.

III. Процессы в стационарном оксидном пассивирующем слое при $\varphi_a < \varphi < \varphi_p$

Процессы, происходящие в пассивирующем слое, рассмотрены в работах^{19, 22–25, 37–47, 55–59}. Согласно представлениям, развитым в этих работах, структура ПС состоит из двух вставленных друг в друга ионных подрешеток (метал-

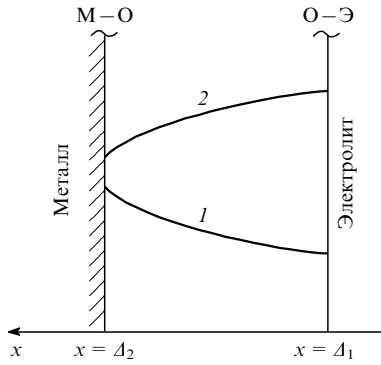
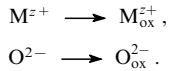


Рис. 2. Схема распределения ионных концентраций $N_M(x)$ (1), $N_O(x)$ (2) в пассивирующем слое. $\delta(\varphi) = A_2 - A_1$.

лической и кислородной), по вакантным узлам которых происходит электромиграция ионов. В целом состав ПС на твердых металлах (Fe, Ni, Cr, Cu и др.), как отмечено выше, соответствует оксидам M_nO_m . Ионы, входящие в состав этих оксидов, отмечены нижним индексом «ох», т.е.



Положение ПС и границ М-О и О-Э иллюстрирует рис. 2. Для стабильного существования ПС на наружной межфазной поверхности О-Э как для катионной, так и для анионной подрешетки согласно ^{19, 26, 27} должны выполняться условия межфазного равновесия типа кристалл-электролит. В общем случае ионного кристалла N_nP_m эти условия получают из выражений для плотностей ионных токов i_N и i_P .

$$i_N = \vec{k}_N \exp\left(\alpha_N \frac{z_N F}{RT} \varphi_b\right) - \overleftarrow{k}_N C_N \exp\left(-\beta_N \frac{z_N F}{RT} \varphi_b\right), \quad (25)$$

$$i_P = \vec{k}_P C_P \exp\left(\alpha_P \frac{z_P F}{RT} \varphi_b\right) - \overleftarrow{k}_P \exp\left(-\beta_P \frac{z_P F}{RT} \varphi_b\right),$$

$$\alpha_P + \beta_P = 1,$$

$$\alpha_N + \beta_N = 1,$$

где $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$ — константы скорости прямой и обратной реакций перехода ионов в раствор электролита; α , β — коэффициенты переноса; C_N , C_P , z_N , z_P — соответственно концентрации и зарядности ионов N^{z_N+} , P^{z_P-} кристалла N_nP_m ; φ_b — потенциал межфазной границы О-Э.

При равновесии токи i_N и i_P должны быть равны нулю, потенциал φ_b должен совпадать со своим равновесным значением φ_{pb} , т.е.

$$i_N = 0,$$

$$i_P = 0,$$

$$\varphi_b = \varphi_{pb}.$$

Отсюда получаем два выражения для φ_{pb}

$$\varphi_{pb} = \frac{RT}{z_N F} \left(\ln \frac{\overleftarrow{k}_N C_N}{\vec{k}_N} \right), \quad (26)$$

$$\varphi_{pb} = \frac{RT}{z_P F} \left(\ln \frac{\overleftarrow{k}_P}{\vec{k}_P C_P} \right).$$

Они совместны, если

$$C_N^n C_P^m = \left(\frac{\vec{k}_N}{\overleftarrow{k}_N} \right)^n \left(\frac{\overleftarrow{k}_P}{\vec{k}_P} \right)^m, \quad (27)$$

$$z_N n = z_P m.$$

При невыполнении этих условий равновесие между электролитом и ионным кристаллом невозможно и кристалл разрушается.

В случае ПС ситуация сложнее. Действительно, поскольку в области пассивности $\varphi_a \leq \varphi \leq \varphi_p$ анодный ток отличен от нуля, т.е. запассивированный металл растворяется с малой скоростью, то металлическая подрешетка ПС неравновесна по отношению к электроду.

Но вместе с тем ПС стабильно существует, и анодный ток в области $\varphi_a \leq \varphi \leq \varphi_p$ (см. рис. 1) не зависит от потенциала.

Эти экспериментально установленные факты возможны при двух условиях. Во-первых, в стационарном режиме кислородная подрешетка ПС должна быть равновесна относительно электролита, т.е. должно существовать неполное (парциальное) равновесие ПС-электролит, при котором

$$i_O = 0, \quad (28)$$

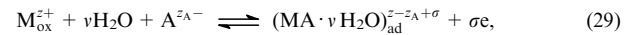
$$i_M \equiv i_a \neq 0,$$

где i_O , i_M — плотности токов ионов $O_{\text{ох}}^{2-}$, $M_{\text{ох}}^{z+}$ соответственно. Во-вторых, уход $M_{\text{ох}}^{z+}$ из ПС в электролит должен компенсироваться непрерывным подводом таких ионов из объема ПС к его границе, т.е. межфазной поверхности О-Э. Источником ионов $M_{\text{ох}}^{z+}$ служит межфазная поверхность М-О.

Таким образом, все процессы на межфазных границах и в объеме ПС самосогласуются, и в механизме его функционирования можно выделить три составляющие: взаимодействие поверхности О-Э с электролитом, инициирующее отрыв ионов $M_{\text{ох}}^{z+}$ от решетки ПС и их переход в электролит; ионный перенос в объеме ПС, о котором сказано выше; процессы на межфазной поверхности М-О, где ионы $O_{\text{ох}}^{2-}$ внедряются в металл и образуют новые элементарные ячейки M_nO_m . В работах ^{19, 23–25} эти три составляющие рассмотрены с учетом их самосогласования.

1. Взаимодействие металла с электролитом на межфазной границе оксид-электролит

Активирующие анионы A^{z_A-} и молекулы воды адсорбируются на поверхности металла S и образуют с ее ионами $M_{\text{ох}}^{z+}$ молекулярные комплексы $(MA \cdot v H_2O)^{z-z_A+\sigma}$. При этом уменьшается связь поверхности с поверхностными центрами $M_{\text{ох}}^{z+}$ (энергетический барьер их перехода в электролит понижается). Молекулярные комплексы имеют некоторое среднее время жизни τ на поверхности металла, ионы M^{z+} в составе комплексов отрываются от этой поверхности и поступают в электролит. Механизм разрушения поверхности (анодного растворения) можно представить двухстадийной схемой



Частицы A^{z_A-} и молекулы H_2O обладают каталитической способностью, и результирующая плотность тока i_a ионов M^{z+} в стадиях (29) (число элементарных актов отрыва частиц за 1 с на 1 см², т.е. $i_a \sim 1/\tau$) равна

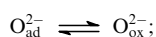
$$i_a \approx k N_M [A^{z_A-}] \exp \left[-\frac{\varepsilon - \alpha(z - \sigma) F \varphi_b}{RT} \right], \quad (30)$$

где k — константа скорости второй стадии реакции (29); $N_M \approx 10^{16} \text{ см}^{-2}$ — концентрация ионов M_{ox}^{z+} на поверхности S ; ε — энергия связи комплексов, зависящая от наличия A^{zA-} ; α — коэффициент переноса, описывающий несимметричность скачка потенциала ($\alpha < 1$); участие в элементарных актах анодного растворения анионов электролита A^{zA-} установлено экспериментально.

Вторым стационарным процессом на поверхности металла, обеспечивающим стабильность ПС, является ее равновесный обмен с электролитом ионами кислорода²⁶



Такой обмен представляет парциальное равновесие между электролитом и ПС. Этим обменом определяется равновесный потенциал $\varphi_{pb} = \varphi_b$ пассивной области и, следовательно, независимость тока анодного растворения запассивированного металла от анодного потенциала. Источником ионов в процессе (31) служат молекулы воды, диссоциирующие при адсорбции на поверхности металла. Ниже приведена более полная схема обмена ионами кислорода:



суммарный процесс



Плотность тока реакции (33) описывается уравнением

$$i_O = \vec{k} [H_2O] N_M \exp\left(\frac{\alpha_O z_O F \varphi_b}{RT}\right) - \overleftarrow{k} N_O [H^+]^2 \exp\left(-\frac{\beta_O z_O F \varphi_b}{RT}\right),$$

где N_M, N_O — поверхностные концентрации ионов M_{ox}^{z+} и O_{ox}^{2-} на поверхности металла, $\alpha_O + \beta_O = 1$, $z_O = 2$. Если равновесие (33) выполняется, то

$$i_O = 0, \quad (34)$$

$$\varphi_b = \varphi_{pb}.$$

С учетом этого

$$\varphi_{pb} = \frac{RT}{z_O F} \ln\left(\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \frac{N_O}{N_M} \frac{[H^+]^2}{[H_2O]}\right). \quad (35)$$

Оценить величину φ_{pb} можно с помощью соотношений¹⁹

$$\varphi = \varphi_{pb} + \Delta\varphi, \quad (35a)$$

$$\Delta\varphi = E\delta(\varphi),$$

$$E = \frac{\varphi_p - \varphi_{pb}}{\delta_p},$$

где $\Delta\varphi$ и E — падение потенциала и напряженности поля в ПС; δ_p — толщина ПС при $\varphi = \varphi_p$ (см. рис. 1).

Из уравнения (35a) следует

$$\varphi_{pb} = \frac{\varphi_a \delta_p - \varphi_p \delta_a}{\delta_p - \delta_a}, \quad (35b)$$

где δ_a — толщина ПС в начале пассивной области.

Поскольку равновесный межфазный потенциал (35) неизменен в пассивной области $\varphi_a \leq \varphi \leq \varphi_p$, то толщина ПС зависит от φ . Ее можно определить, используя формулу Гюнтершульца для плотности тока ионов M^{z+} , через межфазную границу М—О,

$$i_b = i_{b0} \exp(\beta E), \quad (36)$$

где

$$E = \frac{\varphi - \varphi_{pb}}{\delta(\varphi)},$$

$$\beta = \alpha_b a_M \frac{zF}{RT},$$

α_b — коэффициент переноса на границе ПС с металлом, a_M — постоянная подрешетки ПС. В стационарном режиме потоки ионов металла через границы М—О и О—Э совпадают, т.е.

$$i_a = i_b. \quad (37)$$

Из уравнений (30), (36), (37) следует

$$\delta(\varphi) = \beta \frac{\varphi - \varphi_{pb}}{\ln(i_a/i_{b0})}. \quad (38)$$

На толщине $\delta(\varphi)$ происходит падение избыточной разности потенциала $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{pb}$.

2. Ионный перенос в объеме пассивирующего слоя

Если ионы металла M_{ox}^{z+} уходят из решетки ПС в электролит, то связи, которыми каждый ушедший ион удерживал соседние противоионы O_{ox}^{2-} , обрываются и элементарные ячейки оксида разрушаются. Поэтому межфазная граница О—Э в стационарном режиме непрерывно смещается в сторону металла. Одновременно существует динамическое равновесие (31), и, следовательно, анионный состав решетки ПС сохраняется неизменным.

На внутренней границе М—О ионы O_{ox}^{2-} непрерывно внедряются в структуру металла и образуют новые ячейки ПС, компенсируя их исчезновение на внешней поверхности О—Э. Скорость внедрения определяется формулой для плотности тока i_b ионов M^{z+} (см. формулу (36)). Возникающие ячейки оксида занимают место металла М, т.е. металл монослой за монослоем «перерабатывается» в оксид. Часть пограничных ионов металла M^{z+} пересекает границу М—О, поступает в ПС и превращается в ионы M_{ox}^{z+} , которые мигрируют по вакантным узлам металлической подрешетки в сторону электролита. В результате в пограничном слое металла возникают вакансии, необходимые для внедрения в металлическую решетку ионов O_{ox}^{2-} .

Следствием протекания описанных процессов является то, что пограничная плоскость М—О смещается в сторону металла. Если за время Δt исчезает слой металла толщиной Δx , то плоскость М—О также сместится на Δx со скоростью

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{i_b}{z_M F} \frac{\mu}{\rho_0}, \quad (39)$$

где μ , ρ_0 — количество (в молях) и плотность металла соответственно. Вместе с плоскостью смещается и весь анионный состав ПС, т.е. поступательно смещается вся кислородная подрешетка ПС.

Следовательно, ионы M_{ox}^{z+} и O_{ox}^{2-} движутся в объеме ПС в противоположных направлениях. За счет этого обеспечивается самосогласованная кинетическая и структурная связь границ О—Э и М—О.^{37–43} Соотношение электродиффузионных потоков этих ионов определяется интенсивностью их взаимодействия с электролитом и металлом.

Таким образом, в стационарном режиме на межфазных границах О—Э и М—О происходят взаимно компенсирующиеся процессы разрушения и образования ПС. Толщина ПС сохраняется постоянной, необходимой для падения избыточного потенциала $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{pb}$, где φ_{pb} — потенциал поверхности О—Э, который не изменяется во всей пассивной области. В итоге плотность тока i_a переходов в электролит

ионов M_{ox}^{z+} не зависит от анодного потенциала. В объеме ПС происходит ионный перенос по механизму электродиффузии в сильном электрическом поле (в сильных полях нарушается закон Ома), в решетке ПС возникает определенное распределение концентраций ионов M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} и неравновесных вакансий. Ионы движутся по вакантным узлам собственных подрешеток, их переходы в чужеродные подрешетки можно считать флуктуациями, так как в собственных подрешетках достаточно свободных мест. Поэтому анионную и катионную подрешетки можно считать замкнутыми подсистемами.

а. Электрическое поле в пассивирующем слое

Обозначим концентрации ионов M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} и неравновесных вакансий металла и кислорода $V_M(x)$, $V_O(x)$ в подрешетках ПС соответственно через $N_M(x)$, $N_O(x)$, $N_{Mv}(x)$, $N_{Ov}(x)$, т.е.

$$N_M = [M_{ox}^{z+}], \quad (40)$$

$$N_O = [O_{ox}^{2-}],$$

$$C_M(x) = \frac{N_{Mv}}{N_{Mg}}, \quad (40a)$$

$$C_O(x) = \frac{N_{Ov}}{N_{Og}},$$

где N_{Mg} , N_{Og} — плотности полного числа узлов, в катионной и анионной подрешетках

$$N_{Mg} = N_M(x) + N_{Mv}(x), \quad (41)$$

$$N_{Og} = N_O(x) + N_{Ov}(x).$$

Плотность $\rho(x)$ объемного заряда в ПС складывается из ионной и электронной составляющих^{55–57}

$$\rho(x) = \rho_i(x) + \rho_e(x),$$

где

$$\rho_i(x) = e[z_M N_M(x) - z_O N_O(x)],$$

$$\rho_e(x) = -eC_e(x),$$

$C_e(x)$ — концентрация электронов в ПС. Потенциал поля в слое $\varphi_1(x)$ определяется уравнением Пуассона,

$$\frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_1} \rho(x),$$

$$\varphi_1(A_1) = \varphi_{pb},$$

$$\varphi_1(A_2) = \varphi,$$

$$A_1 \leq x \leq A_2(\varphi),$$

ε_1 — диэлектрическая проницаемость ПС, A_1 и A_2 — координаты границ О–Э и М–О (см. рис. 2). Решение уравнения Пуассона имеет вид

$$\varphi_1(Z) = \varphi_{pb} + (\varphi - \varphi_{pb})Z + \Phi_0 Q_0(Z), \quad (41a)$$

где

$$Z = \frac{x - A_1}{\delta(\varphi)},$$

$$\delta(\varphi) = A_2(\varphi) - A_1,$$

$$0 \leq Z \leq 1,$$

$$\Phi_0 = \frac{4\pi F z_M}{\varepsilon_1} \left(\frac{N_{Mg}}{N_A} \right) \delta^2(\varphi),$$

(N_A — число Авогадро),

$$Q_0(Z) = \int_0^Z d\eta \int_0^\eta d\xi \bar{\rho}(\xi) - Z \int_0^1 d\eta \int_0^\eta d\xi \bar{\rho}(\xi), \quad (41b)$$

$$\bar{\rho}(Z) = n_M(Z) - n_O(Z) - n_e(Z),$$

$$n_M(Z) = \frac{N_M(Z)}{N_{Mg}},$$

$$n_O(Z) = \frac{N_O(Z)}{N_{Og}},$$

$$n_e(Z) = \frac{C_e(Z)}{z_M N_{Mg}}.$$

Параметр $\Phi_0 \sim \delta^2(\varphi)$ мал, поэтому последним слагаемым в уравнении (41a) можно пренебречь. Физически это обусловлено тем, что поле объемного заряда в ПС мало по сравнению с полем межфазного скачка потенциала. С учетом этого напряженность электрического поля в ПС

$$\vec{E} = -\vec{k}_0 \left[-\frac{\partial \varphi_1(Z)}{\partial x} \right],$$

и

$$\frac{\partial \varphi_1(Z)}{\partial x} \simeq \frac{\varphi - \varphi_{pb}}{\delta(\varphi)},$$

что согласуется с соотношениями (36) и (38).

б. Электродиффузия ионов пассивирующего слоя в сильном электрическом поле

Ионный перенос в ПС определяется^{37, 55–59} кинетикой перехода ионов M_{ox}^{z+} в электролит и внедрением кислорода O_{ox}^{2-} в металл. За счет переноса формируется распределение концентраций ионов $N_M(x, t)$, $N_O(x, t)$ (см. рис. 2) и вакансий $N_{Mv}(x, t)$, $N_{Ov}(x, t)$, зависящих от анодного потенциала φ . Они представляют точечную дефектность ПС, измеряемую концентрациями C_M и C_O (см. соотношения (40a)).

От дефектности зависит стабильность структуры ПС. Существует критическая величина C_c , превышение которой ведет к разрушению структуры. Она достигается при потенциале φ_p , соответствующем транспассивному переходу (см. рис. 1). Оценка величин φ_p и φ_a представляет одну из основных задач.

Выражения для потоков электродиффузии j_M , j_O ионов M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} в решетке ПС учитывают сильное электрическое поле E . Движение указанных ионов происходит по вакантным узлам их собственных подрешеток. Суммы потоков ионов и неравновесных вакансий $j_M(x)$, $j_O(x)$ и $j_{Mv}(x)$, $j_{Ov}(x)$ равны нулю

$$j_M(x) + j_{Mv}(x) = 0, \quad (42)$$

$$j_O(x) + j_{Ov}(x) = 0.$$

Для определения $j_M(x)$, $j_O(x)$ использована^{19, 37} микросхема прыжков ионов между соседними атомными плоскостями, отстоящими на межатомные расстояния a_M , a_O . Обычно в решетке ПС рассматривают три последовательные атомные плоскости I, II, III с координатами x , $x \pm a$ (рис. 3). Вероятность прямых и обратных ионных переходов между ними пропорциональна концентрациям $N_M(x)$ или $N_O(x)$, числу свободных мест в плоскостях (т.е. концентрациям $C_M(x)$ или $C_O(x)$) и энергии активации W_0 прыжков. Электрическое поле E понижает (или, наоборот, повышает при движении против направления поля) энергию активации W_0 на величину $\pm xzFaeE$.³⁷ С учетом этого искомые потоки катионов $j_M(x)$ и анионов $j_O(x)$ равны сумме потоков при прямых и обратных переходах

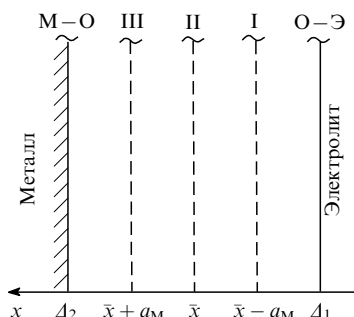


Рис. 3. Положение атомных плоскостей I–III в пассивирующем слое.

a_M — межатомное расстояние в металлической подрешетке (в кислородной подрешетке это величина a_O).

$$j_M(x) = j_{II \rightarrow III}^M - j_{III \rightarrow II}^M, \quad (43)$$

$$j_O(x) = j_{I \rightarrow II}^O - j_{II \rightarrow I}^O.$$

Уравнения для j_M и j_O можно записать в явном виде

$$j_M = a_M v \left[N_M(x) C_M(x + a_M) \exp\left(-\frac{W_{M0} + \Delta W_M}{kT}\right) - N_M(x + a_M) C_M(x) \exp\left(-\frac{W_{M0} - \Delta W_M}{kT}\right) \right], \quad (44)$$

$$j_O = a_O v \left[N_O(x - a_O) C_O(x) \exp\left(-\frac{W_{O0} + \Delta W_O}{kT}\right) - N_O(x) C_O(x - a_O) \exp\left(-\frac{W_{O0} - \Delta W_O}{kT}\right) \right], \quad (44a)$$

где v — число колебаний ионов в узлах; ΔW_M и ΔW_O — изменение энергетических барьеров между плоскостями I–III (см. рис. 3) при изменении поля E .

Разложив в ряд функции $N_M(x \pm a_M)$, $C_M(x \pm a_M)$, $N_O(x \pm a_O)$, $C_O(x \pm a_O)$, в линейном приближении получим следующие конечные выражения для j_M , j_O , коэффициентов диффузии (D_M и D_O), а также ΔW_M и ΔW_O в виде

$$j_M \approx -\frac{D_M}{a_M} C_M N_M - D_M C_M \frac{\partial N_M}{\partial x}, \quad \frac{\partial N_M}{\partial x} > 0, \quad (45)$$

$$j_O \approx \frac{D_O}{a_O} C_O N_O - D_O C_O \frac{\partial N_O}{\partial x}, \quad \frac{\partial N_O}{\partial x} < 0, \quad (45a)$$

$$D_M = a_M^2 v \exp\left(-\frac{W_{M0} - \Delta W_M}{kT}\right),$$

$$D_O = a_O^2 v \exp\left(-\frac{W_{O0} - \Delta W_O}{kT}\right),$$

$$\Delta W_M = \alpha_M z_M a_M e E,$$

$$\Delta W_O = \alpha_O z_O a_O e E,$$

$$z_O = 2.$$

С помощью этих уравнений, а также условия (42) определяются потоки неравновесных вакансий.

Входящие в формулы (45) концентрации $N_M(x, t)$, $N_O(x, t)$ ионов M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} определяются уравнениями их прыжковой миграции

$$\frac{\partial N_M}{\partial t} = -\frac{\partial j_M}{\partial x}, \quad (46)$$

$$\frac{\partial N_O}{\partial t} = -\frac{\partial j_O}{\partial x},$$

$$\Delta_1(t) \leq x \leq \Delta_2(t),$$

$$\Delta_2(t, \varphi) - \Delta_1(t) = \delta(t, \varphi).$$

На границах М–О и О–Э концентрации ионов M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} соответственно равны $N_{M2} \equiv N_M(\delta)$, $N_{O1} \equiv N_O(0)$ и концентрации их вакансий N_{Mv2} , N_{Ov1} на этих же границах связаны соотношениями

$$N_{M2} = N_{M0} - N_{Mv2},$$

$$N_{O1} = N_{O0} - N_{Ov1}.$$

Поверхность М–О является источником ионов M_{ox}^{z+} и стоком катионных вакансий. Аналогично поверхность О–Э служит источником ионов O_{ox}^{2-} и стоком анионных вакансий. Поэтому

$$N_{Mv2} \ll N_{M2} \simeq N_{M0},$$

$$N_{Ov1} \ll N_{O1} \simeq N_{O0}.$$

Для стационарного режима из системы уравнений (44)–(46) получены два уравнения для концентраций $C_M(x)$, $C_O(x)$ неравновесных катионных и анионных вакансий в подрешетках ПС ($0 \leq x \leq \delta(\varphi)$)¹⁹

$$\frac{D_M}{a_M} C_M(1 - C_M) - D_M C_M \frac{dC_M}{dx} + v(1 - C_M) = v \frac{N_{met}}{N_{M0}}, \quad (47)$$

$$-\frac{D_O}{a_O} C_O(1 - C_O) - D_O C_O \frac{dC_O}{dx} + v(1 - C_O) = 0,$$

$$C_M(0) \equiv C_{M1}, \quad C_M(\delta) \equiv C_{M2} \sim 0,$$

$$C_O(0) \equiv C_{O1} \simeq 0, \quad C_O(\delta) \equiv C_{O2},$$

где v — скорость перемещения границы М–О, N_{met} — концентрация занятых узлов в решетке металла.

Эти вакансии создают электрический заряд и напряжения в структуре ПС, определяя ее точечную дефектность, от которой зависит протяженность пассивной области, т.е. значение анодного потенциала $\varphi = \varphi_p$.

Действительно, точечная дефектность ПС не может быть больше некоторого предела, определяемого прочностью ионной структуры ПС. Поэтому существует критическая, т.е. максимально допустимая величина $C_c = (C_M)_{max}$ концентрации $C_M(x)$, превышение которой ведет к нарушению зависимости толщины пассивирующего слоя от анодного потенциала (см. уравнение (38)). Следствием этого является транспассивный переход (перепассивация), наблюдаемый при $\varphi = \varphi_p$. Одна из основных задач теории пассивации — вычисление φ_p как функции характерных параметров пассивирующей системы.

Критическое значение дефектности достигается при $\varphi = \varphi_p$ на межфазной поверхности О–Э, поскольку она является источником вакансий в катионной подрешетке ПС. Для определения φ_p достаточно из уравнения (47) найти функции $C_M(x)$, $C_O(x)$ и затем определить $C_{M1} = C_M(0)$. При этом необходимо учесть, что $C_M(x) \ll 1$, $C_O(x) \ll 1$. В таком случае

$$\int_0^\delta C_M(x) dx + \frac{a_M}{2} C_{M1}^2 \simeq v \frac{a_M \delta}{D_M} \left(\frac{N_{met}}{N_{M0}} - 1 \right), \quad (48)$$

$$\int_0^{\delta} C_O(x) dx + \frac{a_O}{2} C_{O_2}^2 \approx v \frac{a_O \delta}{D_O}.$$

Из приближенного решения первого уравнения следует

$$2 C_{M1} + C_{M1}^2 - 2 q \delta = 0,$$

где

$$q = \frac{v}{D_M} \left(\frac{N_{\text{met}}}{N_{M0}} - 1 \right).$$

Например, в случае системы Fe в 1 М растворе H₂SO₄ (см.^{73,74}), для которой $D_M \approx 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $z_M \approx 3$, $\alpha_M \approx 0.5$, $i_b \approx 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\delta \sim 10^{-7} \text{ см}$, имеем

$$C_{M1} = q \delta(\varphi). \quad (49)$$

в. Транспассивный переход

Из уравнения (49) следует, что максимально допустимой дефектности C_c соответствует предельная толщина δ_p пассивирующего слоя именно при потенциале транспассивного перехода φ_p

$$\delta_p = \frac{C_c}{q}. \quad (50)$$

При исследовании устойчивости решетки по отношению к ее точечной дефектности в случае кубической упаковки черных шаров установлено, что $C_c \approx 0.2$, ибо при $C > 0.2$ дальний порядок исчезает.⁷⁵

Используя соотношения (50), (36) и (38), можно получить выражение для искомого φ_p . Действительно, величину анодного потенциала кислородного равновесия φ_{pb} , входящую в уравнение (38), можно оценить по уравнению (35b). Отсюда

$$\varphi_p = \varphi_{pb} + \frac{\delta_p}{\beta} \ln \left(\frac{i_a}{i_{b0}} \right), \quad (51)$$

$$\beta = \alpha_b a_M \frac{zF}{RT},$$

δ_a — толщина ПС в начале пассивной области ($\varphi = \varphi_a$), где ПС можно считать монослойным.

Таким образом, уравнения (51), (35b) и (50) составляют систему трех уравнений для трех неизвестных — φ_p , φ_{pb} , δ_p . Решив эту систему, например для $M = \text{Fe}$, получим: $\varphi_{pb} \approx 0.4 \text{ В}$, $\varphi_p \approx 1.6 \text{ В}$, $\delta_p \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, что соответствует экспериментальным данным (см.²⁶).

3. Межфазная граница металл — оксид

а. Межфазные реакции

Выше показано, что основным процессом на границе $M-O$ является внедрение в металл пограничных ионов O_{ox}^{2-} , принадлежащих анионной подрешетке ПС. Они образуют с ионами M^{z+} новые элементарные ячейки $M_n O_m$ пассивирующего слоя, и в результате межфазная поверхность $M-O$ смещается со скоростью v (см. уравнение (39)).

Для внедрения и образования ячейки ион O_{ox}^{2-} должен сместиться на межатомное расстояние a_O , характерное для структуры анионной подрешетки, и пересечь плоскость $M-O$. При этом преодолевается скачок потенциала $\Delta\varphi = a_O E$. Поле E понижает барьер перехода на величину $\Delta U = \alpha_O z_O a_O e E$.

Вероятность внедрения пропорциональна числу свободных мест в пограничном слое металла ΔM , т.е. концентрации

C_{met} вакантных узлов в решетке ΔM . Соответственно плотность i_{b0} тока внедрения равна ($m/n = z/2$)

$$i_{b0} = i_{b0}^0 C_{\text{met}}^{z/2} \frac{N_{O_2}}{N_{Og}} f(U) \exp(\beta_O E), \quad (52)$$

$$\beta_O = \alpha_O z_O a_O \frac{F}{RT},$$

$$E = \frac{\varphi - \varphi_{pb}}{\delta(\varphi)},$$

$$C_{\text{met}} = \frac{N_{\text{vmet}}}{N_g},$$

$$N_g = N_{\text{met}} + N_{\text{vmet}},$$

где, как и прежде, N_{O_2} — концентрация ионов O_{ox}^{2-} на границе $M-O$; N_{met} , N_{vmet} , N_g — концентрации занятых, вакантных и всех узлов в решетке металла, коэффициент переноса α_O характеризует несимметричность энергетического барьера ΔU ; $f(U)$ — фактор, отражающий процесс упорядочения в ΔM .

В результате «переработки» металла в оксид на месте его исходного пограничного слоя ΔM с количеством атомов ΔN возникает слой оксида толщиной Δ_{ox} с количеством катионов M_{ox}^{z+} , равным ΔN_1 . При этом в общем случае толщины слоев ΔM и Δ_{ox} не совпадают. Баланс пространства, как отмечено выше, соблюдается за счет вакансионной подсистемы.¹⁹

Очевидно, что $\Delta N_1 < \Delta N$. Следовательно, только часть ионов из ΔN участвует в образовании оксида в слое Δ_{ox} . Остальная их часть $\Delta N_2 = \Delta N - \Delta N_1$ избыточна и должна уйти через поверхность $M-O$ в ПС и далее в электролит. Только за счет этого может быть выполнен баланс пространства в слое ΔM , а в ПС должен происходить рассмотренный выше непрерывный перенос ионов M_{ox}^{z+} по механизму прыжковой миграции в сильном электрическом поле E .

Соответственно полный ток i_b разрушения (т.е. анодного растворения) металла, определяемый формулой (36)), разделяется на ток i_{bM} переноса ионов M_{ox}^{z+} через ПС и ток i_{ω} образования ячеек оксида в пределах слоя ΔM . Он определяется количеством ионов M^{z+} , которое в слое ΔM ежесекундно связывается с внедрившимися ионами кислорода с образованием в каждом единичном объеме некоторого числа ω новых ячеек, т.е.

$$\Delta N_1 + \Delta N_2 = \Delta N, \quad (53)$$

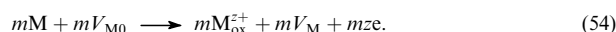
$$i_{bM} + i_{\omega} = i_b,$$

i_b — см. формулу (36).

Механизм образования новой ячейки $M_n O_m$ на основе вакансионной модели межфазных процессов рассмотрен в работах^{19,37}. Для возникновения ячейки m ионов O_{ox}^{2-} из ПС должны внедриться в слой ΔM , оставив вместо себя в ПС m анионных вакансий. Для этого необходимо, чтобы в решетке ΔM было m вакантных мест V_M , которые могут возникнуть лишь в результате предварительного перехода в ПС m ионов M^{z+} из их числа ΔN_2 . Эти перешедшие ионы заполняют m катионных вакансий в катионной подрешетке ПС (которые приносятся сюда вакансионным потоком от границы $O-\Xi$) и движутся в сторону электролита. При этом вакансионные потоки j_{Mv} и j_{Ov} возникают вследствие противоположного движения в ПС ионов M_{ox}^{z+} и O_{ox}^{2-} по механизму прыжковой миграции.

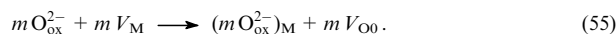
Таким образом, формирование ячейки $M_n O_m$ описывается схемой из нескольких стадий. На первой стадии m

ионов M^{z+} из решетки металла переходят в ПС, превращаясь в M_{ox}^{z+} и оставляя в своих прежних узлах m вакансий V_M , т.е.



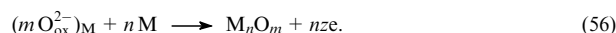
Вакансии V_{M0} у границы М—О обусловлены их прыжковой миграцией от источника, т.е. от внешней границы О—Э. Новые ионы M_{ox}^{z+} мигрируют в противоположном направлении, т.е. к поверхности О—Э, их стоку.

На второй стадии m ионов O_{ox}^{2-} внедряются в металл, заполняют вакансии V_M и превращаются в ионы $(O_{ox}^{2-})_M$ переходного слоя ΔM , т.е.

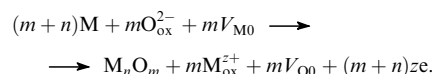


В их прежних узлах в ПС возникают вакансии V_{O0} , которые затем мигрируют к границе О—Э.

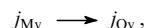
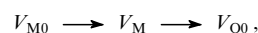
На третьей стадии происходит необходимое структурное упорядочение ионов в ΔM , в результате которого формируется ячейка M_nO_m , т.е.



Этот процесс описывается фактором $f(U)$ в уравнении (52). Суммарный процесс, включающий стадии (54) и (56), описывается уравнением



Из изложенной схемы видно, что на поверхности М—О происходит превращение вакансий и их потоков (рис. 4), а именно



так что вакансии V_M являются посредниками, связывающими процессы (54) и (56).

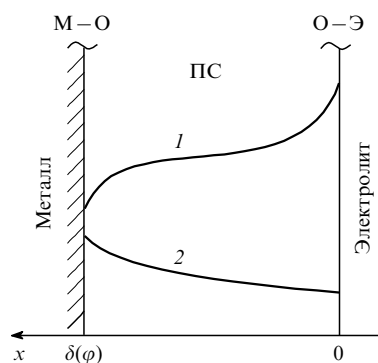


Рис. 4. Схема распределения концентраций неравновесных вакансий в катионной (1) и анионной (2) подрешетках пассивирующего слоя.

6. Плотности токов

Согласно уравнению (52) полная плотность тока анодного растворения металла представляет собой сумму двух слагаемых. Первое — плотность тока i_{bM} переходов ионов M^{z+} из ΔM в ПС, в результате которых в ΔM возникают вакансии V_M с концентрацией C_{met} . Второе — плотность тока i_w образования ячеек M_nO_m в самом слое ΔM , как результат внедрения в него ионов O_{ox}^{2-} со скоростью i_{bO} .

Между величинами i_b , i_{bM} , i_{bO} , i_w существует самосогласованная связь,^{19–25} определяемая реакциями (54), (55).

Действительно, токи этих реакций совпадают, ибо это токи образования вакансий V_M и одновременно их заполнения ионами O_{ox}^{2-} , так что в стационарном режиме

$$i_{bM} = i_{bO}. \quad (57)$$

Если в ΔM ежесекундно в единичном объеме образуется ω ячеек M_nO_m , то на них затрачивается $n\omega$ ионов M^{z+} и $m\omega$ ионов O^{2-} , т.е.

$$i_w = n\omega ze, \quad (58)$$

$$z \equiv z_M,$$

$$i_{bO} = m\omega 2e.$$

Из уравнений (53), (57) и (58) следует искомая связь

$$i_w = \frac{n}{\gamma m} i_{bO},$$

$$i_{bO} = i_{bM},$$

$$i_b = i_w + i_{bM} = \left(\frac{\gamma m + n}{\gamma m} \right) i_{bO},$$

$$\gamma = \frac{2}{z},$$

$$i_{bO} = i_{bO}^0 C_{met}^{z/2} \frac{NO_2}{NO_0} f(U) \exp(\beta_O E),$$

$$C_{met} = \left\{ \frac{i_{bO} \exp[(\beta - \beta_O)E]}{i_{bO}^0 [(\gamma m + n)/\gamma m] (NO_2/NO_0) f(U)} \right\}^{2/z}.$$

Отсюда можно определить число ячеек M_nO_m , возникающих ежесекундно на 1 см² плоскости М—О

$$\omega = \frac{i_w}{nze} = \frac{i_b}{(n + \gamma m)ze}.$$

Для оксида M_2O_3 $n = 2$, $m = 3$.

Развитая математическая теория применима к металлам — Fe, Ni, Cr, Mo, Cu и т.д. Пассивирующие слои на их поверхности имеют кристаллическую структуру. В случае так называемых вентильных металлов (Ta, Ti, Al, Sn, Sb и др.) структура ПС аморфна. Для учета этого фактора необходимо ввести в рассмотрение статистический разброс межатомных расстояний и угловых направлений. В таком случае коэффициенты уравнений переноса будут случайными величинами, а сами уравнения переноса — стохастическими.

Важная роль в механизме функционирования оксидного ПС принадлежит ионному переносу, называемому электродиффузией или прыжковой миграцией. Она состоит в следующем.

1. Ионные потоки связывают межфазные границы кинетически и структурно, обеспечивая возможность протекания на них электрохимических реакций. За счет этого сохраняются ионные подрешетки ПС и поддерживается его стабильное существование.

2. Ионные потоки обуславливают рост толщины слоя $\delta(\varphi)$. При каждом значении потенциала φ затрачивается избыточная разность потенциала $\varphi - \varphi_{pb}$ и, следовательно, поддерживается парциальное межфазное равновесие металл—электролит.

3. С увеличением толщины $\delta(\varphi)$ повышается концентрация вакансий, достигающая критической величины C_c . Это приводит к транспассивному переходу при $\varphi = \varphi_p$. Таким образом, ионный перенос определяет протяженность пассивной области.

4. Ионный перенос порождает подсистему неравновесных вакансий, благодаря которой поддерживается баланс пространства на межфазной границе М—О.

В случае металлических сплавов, т.е. основных конструктивных материалов, пассивация усложняется. Во-первых, появляется пограничный слой сплава с измененными физическими свойствами. Во-вторых, на поверхности сплава образуется пассивирующий оксидный слой уже не двух-, а по крайней мере трехкомпонентный (в простейшем случае бинарного сплава типа А–В). Разработка теории такой системы, предпринятая в работе¹⁹, далека до завершения.

К сожалению, в публикациях, посвященных исследованиям механизмов электродных процессов, еще используют устаревшие представления. Электродную поверхность предполагают состоящей из распределенных микроэлектродов, образующих гальванические пары анод–катод. При таком подходе к воображаемой электрической цепи, состоящей лишь из небольшой группы атомов, применяют понятия, используемые для характеристики электрических макроцепей, такие как сопротивление, сила тока и др.

IV. Другие модели пассивного состояния металлов

Изложенная математическая модель пассивирующего слоя основана на общем термодинамическом принципе, согласно которому стабильное пассивное состояние поверхности металла возможно лишь при выполнении условий межфазного равновесия между пассивирующим слоем и электролитом. Согласно многолетним исследованиям немецкой школы электрохимиков,^{26–34} это равновесие реализуется за счет реакции



т.е. обмена ионами кислорода (возникающими при диссоциативной адсорбции молекул воды) между водой и кислородной подрешеткой ПС. Уход из металлической подрешетки ионов $\text{M}_{\text{ox}}^{z+}$ непрерывно компенсируется их поступлением из металлической подложки. Самосогласование всех процессов определяется значением равновесного межфазного потенциала φ_{pb} . Уравнение

$$\vec{k} [\text{H}_2\text{O}] \exp\left(\alpha_{\text{O}} z_{\text{O}} F \frac{\varphi_{\text{pb}}}{kT}\right) - \overleftarrow{k} [\text{H}^+]^2 \exp\left(-\beta_{\text{O}} z_{\text{O}} F \frac{\varphi_{\text{pb}}}{kT}\right) = 0, \\ \alpha_{\text{O}} + \beta_{\text{O}} = 1$$

выражают равенство суммарных количеств прямых и обратных актов реакции (59), протекающих на единице поверхности ПС за 1 с. Самосогласованием процессов можно объяснить стабильность анодно-растворяющегося (в целом термодинамически неравновесного) оксида.

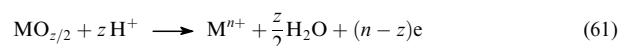
Известны попытки^{60–67} иной трактовки функционирования ПС, не предполагающей межфазного равновесия. Некоторые из них кратко рассмотрены ниже. В соответствии с математической моделью, названной «саморегулирующимся растворением запассивированного металла»,⁶³ предполагается одновременное согласованное изменение анодного потенциала φ , плотности тока растворения i и толщины $\delta(\varphi)$ пассивирующего слоя.

Модель предназначена для объяснения независимости стационарной плотности тока от анодного потенциала. Постулируется, что ПС и двойной электрический слой (ДЭС) можно рассматривать как последовательно соединенные конденсаторы. В таком случае скачки потенциала в пленке и ДЭС обратно пропорциональны их емкостям C_f и C_d

$$\frac{\varphi - \varphi_b - \varphi_{12}}{\varphi_b} = \frac{C_d}{C_f}. \quad (60)$$

Здесь φ_b — потенциал ДЭС, φ_{12} — предполагаемый скачок потенциала на межфазной границе с металлом. Постулат

обратной пропорциональности заменяет условие парциального кислородного равновесия Феттера (59). Также предполагается, что имеют место реакции растворения ПС



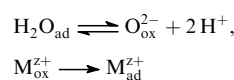
и его образования на противоположной границе



Скорости этих реакций описываются уравнениями

$$i_1 = K_1 \exp\left[\frac{\alpha_1(n-z)F}{RT} \varphi_b\right], \quad (63) \\ i_2 = K_2 \exp\left(\frac{\alpha_{\text{O}} z_{\text{O}} F}{RT} aE\right),$$

где нижние индексы 1 и 2 относятся к границе ПС–электролит и ПС–металл соответственно; a — межатомное расстояние. Предполагается, что реакции



совместны, если величина тока обмена первой реакции существенно превышает значение тока второй.

Это условие считается невыполнимым, поскольку потенциал коррозии запассивированного металла бывает чувствителен к токам, близким по величине к скорости коррозии, и не величина потенциала φ_b определяется равновесием, а это равновесие «приспосабливается» к величине φ_b .⁶³ Полагается также, что

$$C_f = \frac{\varepsilon_f}{\delta(\varphi)}, \\ C_d = \frac{\varepsilon_d}{\delta_d},$$

где ε_f , ε_d , $\delta(\varphi)$, δ_d — диэлектрические постоянные и толщины пленки и ДЭС соответственно. С учетом указанных предположений уравнение (60) приводится к виду

$$\frac{\varphi - \varphi_b - \varphi_{12}}{\varphi_b} = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_d} \frac{\delta(\varphi)}{\delta_d}, \quad (64)$$

и постулируется уравнение для толщины пленки

$$\delta(\varphi) = \frac{\varphi - \varphi_{12} - \varphi_b}{E}.$$

В системе двух последних уравнений содержатся три неизвестные величины $\delta(\varphi)$, E и φ_b при заданном φ_{12} . Для замыкания такой системы можно использовать равенство стационарных скоростей растворения (см. уравнение (63)) и формирования пассивирующего оксида (см. (61), (62)), т.е.

$$i_1 = K_1 \exp\left[\frac{\alpha_1(n-z)F}{RT} \varphi_b\right] = K_2 \exp\left(\frac{\alpha_{\text{O}} z_{\text{O}} F}{RT} aE\right) = i_2.$$

Отсюда

$$\varphi_b = \frac{RT}{\alpha_1(n-z)F} \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) + \frac{\alpha_{\text{O}} z_{\text{O}}}{\alpha_1(n-z)} aE. \quad (65)$$

Система уравнений (60)–(65) замкнута относительно неизвестных φ_b , E , $\delta(\varphi)$, если известна величина φ_{12} . При некоторых допущениях из этих уравнений следует

$$\varphi_b = \frac{RT}{F\alpha_O z_O} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \left[\frac{\varepsilon_d a}{\varepsilon_f \delta_d} - \frac{\alpha_2 (n-z)}{\alpha_O z_O} \right]^{-1},$$

$$E = \frac{RT}{F\alpha_O z_O} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \left\{ \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_f \delta_d} \left[\frac{\varepsilon_d a}{\varepsilon_f \delta_d} - \frac{\alpha_2 (n-z)}{\alpha_O z_O} \right]^{-1} \right\}.$$

Последние формулы итоговые и не зависят от скачка потенциала φ_{12} . Отметим, что вместо уравнения (64) можно лишь написать

$$\frac{\varphi_p}{\varphi_d} = \frac{Q_s}{Q_d} \frac{c_d}{c_p},$$

$$Q_s \neq Q_d,$$

$$Q_s + Q_d + Q_M = 0,$$

где φ_d — потенциал ДЭС, Q_s — заряд раствора, Q_d — заряд ДЭС, c_d — емкость ДЭС, c_p — емкость ПС, Q_M — заряд металла.

В других моделях выполнения условия межфазного равновесия по ионам кислорода между запассивированным металлом и молекулами водного растворителя не требуется. В модели, предложенной в работе ⁶⁶, диффузия не рассматривается и считается, что ток обусловлен миграцией ионов в постоянном электрическом поле. Соответственно концентрации ионных компонент в подрешетках ПС не зависят от координат и одинаковы на обеих межфазных границах ПС. Пренебрежение диффузией понижает порядок уравнений ионного переноса, константы интегрирования которых описывают межфазные границы и транспассивный переход.

Изложенное выше подтверждает положение Феттера ²⁶ о том, что стабильность пассивирующего слоя обусловлена равновесным обменом анионной подрешетки ПС и электролита ионами кислорода. Существование металлической подрешетки ПС обеспечивается стационарным подводом ионов M^{z+} от металла через ПС к границе с электролитом. Этим компенсируется непрерывный переход ионов M^{z+} в электролит. Таким образом, катионный состав ПС непрерывно обновляется, а анионный неизменен и поступательно смещается вслед за растворяющейся поверхностью металла. Кислородное равновесие по Феттеру (32) совпадает с условием термодинамического равновесия фаз. ^{70–72}

Отмечая фундаментальность работ представителей немецкой школы электрохимиков, нужно одновременно подчеркнуть ошибочность их представлений о якобы химическом механизме растворения запассивированного металла. В действительности этот механизм является электрохимическим, что доказано в работах ^{68, 69}. Рассматривая совместно работы ^{26, 68}, можно считать, что в них заложена экспериментальная основа теории пассивности.

V. Адсорбционная и фазово-плотная теории пассивности

Представления о пассивном состоянии металлов за долгое время его изучения изменялись. Вначале были популярны адсорбционная и фазово-плотная теории пассивности, экспериментальный базис которых изложен в исследованиях ^{73–76}. Главные положения этих теорий сводятся к следующему.

В основе адсорбционной теории лежат общие представления о том, что пассивация обусловлена взаимодействием поверхностных атомов металла с кислородом адсорбированных молекул воды. Она основывается на экспериментальных данных, полученных методом поляризационных измерений в сочетании с прямым изучением адсорбционных явлений. Установлено, что при адсорбции малых количеств ионов

кислорода, образующих лишь долю монослоя кислорода, плотность тока анодного растворения металлов многократно уменьшается.

Для объяснения этого факта были рассмотрены адсорбционные схемы типа

$$(1 - \Theta)K_{ad} = \Theta K_i, \quad (66)$$

где

$$K_{ad} \sim \exp(\alpha_a \sigma \varepsilon),$$

$$K_i \sim [\beta_i (z_M - \sigma) \varepsilon],$$

$$\varepsilon = \frac{F\varphi}{RT},$$

$$i_a = \Theta K_i,$$

Θ — степень заполнения поверхности металла адсорбционными комплексами, возникающими при взаимодействии поверхностных атомов металла с кислородом молекул воды; K_{ad} — скорость образования этих комплексов; K_i — скорость перехода комплексов в раствор; ε — безразмерный потенциал; σ — доля частично переносимого заряда; i_a — плотность тока перехода. Из уравнения (66) следует

$$i_a = \frac{K_{ad} K_i}{K_{ad} + K_i}. \quad (67)$$

Это равенство показывает, что при всех возможных соотношениях величин K_{ad} и K_i форму поляризационной кривой, представленной на рис. 1, на основе уравнения (66) объяснить нельзя. Действительно, возможны три случая.

1. $K_{ad} \sim K_i$; скорости образования и растворения комплексов по величине близки; соответственно $i_a \approx K_i$ или $i_{ad} \approx K_{ad}$; ток растворения с увеличением потенциала экспоненциально возрастает, и участки активно-пассивного и пассивного переходов на поляризационной кривой выделить нельзя.

2. $K_{ad} \gg K_i$; стадия растворения является лимитирующей. В этом случае зависимость тока растворения от потенциала прежняя.

3. $K_{ad} \ll K_i$; лимитирующей является стадия адсорбции, и $i_a \sim K_{ad}$; ситуация сохраняется, т.е. область пассивности не выделяется.

Невозможность получить на основе уравнения (66) протяженную пассивную область на поляризационной кривой следует из равенства (67). Действительно, поскольку в этой области $i_a = \text{const}$, то уравнение (67) представляет алгебраическое уравнение относительно потенциала φ вида

$$\frac{K_{ad}(\varphi) K_i(\varphi)}{K_{ad}(\varphi) + K_i(\varphi)} = \text{const}, \quad (68)$$

которое может выполняться лишь при одном или нескольких значениях φ , равных корням уравнения. Иными словами, протяженная область пассивности не получается.

В работе ⁷⁶ показано, что адсорбционную теорию пассивности совершенствуют путем усложнения адсорбционной схемы — в схему включают несколько стадий взаимодействия металла с молекулами воды. Каждая из них создает свое адсорбционное заполнение Θ_k кислородсодержащими адсорбционными комплексами, например $[\text{MOH}]_{ad}$, $[\text{M}(\text{OH})_2]_{ad}$, $[\text{M}(\text{OH})_3]_{ad}$, $[\text{MO}]_{ad}$. Соответственно парциальный ток каждой стадии $i_k = \Theta_k K_{i,k}$, суммарное заполнение Θ и общий ток растворения i_a равны

$$\Theta = \sum_k \Theta_k,$$

$$i_a = \sum_k \theta_k K_{i,k}.$$

Кинетика каждой k -ой стадии определяется ее параметрами α_k , β_k , $K_{ad,k}$, $K_{i,k}$. Общее число таких стадий велико, и их подбором пытаются совместить теоретические и экспериментальные данные. Но несмотря на обилие подгоночных констант, расхождения остаются,⁷⁶ что свидетельствует о несовершенстве адсорбционной модели пассивности. По-видимому, многократное торможение анодного растворения малым количеством адсорбированного кислорода можно связать с отталкивательным взаимодействием адсорбированных ионов. Их взаимное влияние препятствует адсорбции на ближайших соседних центрах, т.е. в окрестности адсорбированного иона возникает некоторая «мертвая зона». В соответствии с этим¹⁹

$$K_{ad} \sim \exp(-f_a \theta) \exp(\alpha_a \sigma \varepsilon),$$

$$K_i \sim \exp(f_i \theta) \exp[\beta_i(z_M - \sigma) \varepsilon],$$

где f_a и f_i — константы. Этими выражениями можно описывать также блокировку активных центров на энергетически неоднородной поверхности металла — причину торможения анодного процесса.

Но вместе с тем необходимо учитывать, что начальной стадией возникновения на поверхности металла кислородного пассивирующего покрытия всегда является адсорбция из раствора. О ее недостаточности свидетельствует, как отмечено выше, то, что наличием кислородного адсорбционного слоя нельзя объяснить все участки поляризационной кривой (в частности, транспассивный переход и протяженность, т.е. конечную длину пассивной области с независимым от потенциала током растворения запассивированного металла). Поэтому необходимо рассмотреть другие стадии в механизме образования пассивирующей системы. На это указывает и факт образования оксидных слоев конечной толщины, которая соответствует условию равновесия оксид — электролит.

Развитие представлений о кислородной пассивации привело к возникновению фазовопленочной теории оксидной пассивности. В соответствии с данной теорией предполагается^{26, 76} существование на поверхности твердых металлов термодинамически равновесного (в отличие от изложенного выше) оксидного слоя, наблюдаемого при значениях анодного потенциала $\varphi > \varphi_a$ и названного «пленкой». Его структура соответствует стехиометрии M_nO_m . В случае вентильных металлов структура пленки неупорядочена, и ее толщина может быть существенно больше. Теория связывает пассивацию с механическим экранированием поверхности металла фазовым оксидом; независимость пассивного тока от анодного потенциала объясняется якобы химическим растворением оксидного слоя; потенциал φ_a начала пассивной области (см. рис. 1) трактуется как потенциал образования равновесного оксида.

Постулат о химическом механизме растворения пассивирующего оксида, принятый в фазовопленочной теории, не подтвержден экспериментальными данными.⁶⁸ Потенциал φ_a начала пассивной области, как правило, не совпадает с потенциалами образования равновесных оксидов. Например, для железа несовпадение составляет 0.63 В.^{26, 76} С помощью этой теории нельзя объяснить наблюдаемые зависимости φ_a от свойств поверхности металла (чистоты ее обработки⁷⁰), от состава раствора и других факторов.

В основе теорий пассивности, появившихся позже, исходными по-прежнему были представления о том, что пассивация обусловлена взаимодействием металлической поверхности с кислородом, образовавшимся при диссоциации на ней молекул воды. При адсорбции ионов O^{2-} предпола-

лось образование ими с поверхностными ионами металла первого упорядоченного монослоя оксида M_nO_m . Данное представление соответствует общей теории гетерогенного образования кристаллической фазы по механизму рождения ее двумерных зародышей или их пакетов. Кинетика такого процесса, конечно, отличается от закономерностей простой адсорбции. В частности, зависимость вероятности появления двумерного зародыша от межфазного скачка потенциала более сильная (см. формулу (13)).

В процессе роста на первом структурированном монослое возникают следующие. Увеличение толщины слоя обусловлено, во-первых, слишком большим электродиффузионным током ионов металла, подводимых через оксид к границе $O - \Xi$; во-вторых, слишком малым избытком потенциала, затрачиваемого на прохождение тока через границу

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_b.$$

Поэтому диссоциация молекул воды (донора ионов O^{2-}) слишком велика. Вследствие избытка реагентов, т.е. ионов O^{2-} и M^{z+} , возникают новые ячейки оксида, его толщина увеличивается и соответственно уменьшается потенциал φ_b .

Этот процесс прекращается, когда вследствие утолщения ПС потенциал φ_b уменьшается и его значение сравнивается со значением потенциала равновесия ПС с электролитом. Соответственно устанавливается стационарный режим анодного растворения запассивированного металла. Новые ячейки оксида M_nO_m образуются теперь лишь на его внутренней границе, где ионы кислорода внедряются в металл. Этот процесс компенсирует исчезновение ячеек на границе $O - \Xi$. В равновесии с электролитом находится лишь анионная подрешетка оксида M_nO_m . Между его границами существуют встречные, т.е. противоположно направленные электродиффузионные потоки ионов металла и кислорода. Следовательно, в целом стационарный пассивирующий слой термодинамически неравновесен. Межфазный скачок потенциала равен

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{pb},$$

$$\varphi_b = \varphi_{pb},$$

$$\delta = \delta(\varphi),$$

где φ_{pb} совпадает с потенциалом Феттера,^{26, 27} а $\delta(\varphi)$ — стационарная толщина ПС, зависящая от φ . За счет изменения $\delta(\varphi)$ структура ПС и процессы в нем при каждом значении φ «приспосабливаются» к условию термодинамического равновесия ПС с электролитом. В отличие от этого в чисто адсорбционной теории кислородной пассивации предполагается, что кислородное покрытие остается монослойным при всех значениях φ и рассматривается лишь зависимость от φ степени адсорбционного заполнения поверхности металла ионами кислорода. Другими словами, допускается рост пассивирующего покрытия лишь вдоль этой поверхности.

Кислородно-адсорбционную и фазовопленочную теории можно рассматривать как части модели образования и функционирования оксидной пассивирующей системы (см. разделы II, III данного обзора).

Известен способ защиты металлов ингибированием их поверхности различными соединениями. Начальной стадией этого процесса также является адсорбция из раствора. В механизме формирования ингибирующего покрытия она имеет основное значение.^{77–79} В работах^{80–84} принято, что механизм ингибирования связан с изменением скорости электродных реакций, происходящих с участием органических веществ. Причиной этого может быть перераспределение зарядов в двойном электрическом слое.

Все актуальнее становится разработка смесей адсорбционных ингибиторов, обеспечивающих защиту более

эффективную, чем любой компонент смеси. Их неаддитивное действие связывают^{85–88} с перезарядкой ДЭС вследствие адсорбции анионов, приносящих на положительно заряженную поверхность металла некоторый отрицательный заряд. Анализ причин отклонения защитного действия смесей ингибиторов от аддитивного, а именно взаимного усиления (синергизма), дан в работах^{89,90}.

В заключение отметим, что, вероятно, в механизме ингибирования существенна не только начальная адсорбция, но и последующие стадии. Они либо также являются адсорбционными (полимолекулярная адсорбция), либо их механизм аналогичен механизму рассмотренной солевой пассивации.

VI. Теория солевой пассивации

При значениях потенциала $\varphi < \varphi_a$, предшествующих оксидной пассивации, на поверхности металла могут возникать солевые слои (СС), также обладающие защитными свойствами.⁷⁶ Образование таких слоев называют солевой пассивацией (СП) (иногда первичной солевой пассивацией).

В водных растворах H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 и других кислот СП наблюдается при наличии в них ионов металлов, способных к образованию с анионами A^{n-} кислот трудно-растворимых солей. В зависимости от состава раствора и природы ионов в нем можно предположить два различных механизма образования СС.

Первый реализуется, если солеобразующие ионы металла являются компонентами кислотного раствора, и СС возникает в результате осаждения на поверхности металла осадка соли. Образование СС по этому механизму определяется насыщенностью раствора реагентами, поверхностным значением их произведения растворимости и общими закономерностями гетерогенного зарождения новой фазы.

Второй механизм реализуется, если солеобразующие ионы металла M^{z+} не являются компонентами исходного раствора, а возникают лишь при взаимодействии поверхности металла и анионов A^{n-} с образованием молекул соли, т.е. СП происходит с ионизацией металла



и участием анионов в элементарном акте анодного процесса.

При этом принципиальное значение имеет прочность межчастичных связей в молекулах СС и их связей с поверхностью металлической подложки. Прочность определяется природой металла и составом раствора. От нее зависит степень заполнения поверхности солевым слоем и скорость растворения СС в электролите. Возможны два варианта механизма образования структуры СС с участием в элементарных актах анионов A^{n-} и поверхностных ионов M^{z+} .

В соответствии с первым вариантом прочность связей достаточно большая, и вся поверхность металла покрывается СС, т.е. достигается значение $\theta = 1$. Как следствие, далее возникает сплошной слой соли конечной толщины $\delta(\varphi)$, защитные свойства которого определяются прочностью связей на границе с электролитом, удерживающих ионы M^{z+} от перехода в электролит. Структура такого СС может быть кристаллической или аморфной. При этом в рамках проблемы СП аморфную структуру можно рассматривать как решетку со статистическим разбросом межатомных расстояний и угловых направлений.

Сплошной СС с такими свойствами аналогичен оксидному пассивирующему слою с тем лишь отличием, что межчастичные связи $M-O$ в оксиде и связь оксида с металлической подложкой более прочные. Поэтому и защитные свойства ПС превосходят защитные свойства СС на несколько порядков. Таков первый вариант механизма образования СС, соответствующий полному заполнению

поверхности металла солью. Теория его возникновения аналогична теории оксидного ПС, изложенной в разделах II, III настоящего обзора.

В соответствии со вторым вариантом связи СС с металлом менее прочные (возможно, из-за влияния энергетической неоднородности металла, вследствие которой в ходе растворения на его поверхности непрерывно сменяются участки различной активности). По этой причине покрывается лишь часть поверхности, т.е. $\theta < 1$, и СС уже не может быть сплошным. Значение θ определяется равновесием прямого и обратного процессов заполнения поверхности. Такой вариант механизма функционирования СС рассмотрен в работах^{91–96}. Его основные аспекты следующие.

Поскольку в состав пассивирующей соли входят ионы M^{z+} растворяющегося металла и СС не сплошной, то его структура не может быть статической. Это следует из общих закономерностей образования новой фазы (в данном случае СС), которое начинается с адсорбционной стадии и появления на поверхности металла (с координатой $x = 0$) двумерных зародышей соли. Далее процесс продолжается в область $x > 0$, где зародыши растут уже на родственной, т.е. своей подложке. При этом в возникающей солевой структуре должна формироваться система пор, заполненных раствором электролита. Они образуют связанное поровое пространство Ω с межфазной поверхностью Σ . Необходимость их существования обусловлена тем, что металл анодно растворяется со свободной части его поверхности лишь при контакте с электролитом — обязательным участнике элементарного акта. Кроме того, раствор электролита — это среда с ионной проводимостью, нужная для диффузионного отвода растворяющихся ионов M^{z+} .

В работах^{95,96} показано, что раствор одновременно во всех порах не может быть всегда пересыщенным, либо всегда недосыщенным, либо всегда просто насыщенным. Точнее, если обозначить концентрации ионов M^{z+} , противоионов A^{n-} и произведение растворимости пассивирующей соли M_nA_m через $C_M = [M^{z+}]$, $C_A = [A^{n-}]$, C_H соответственно, то ни одно из трех возможных соотношений

$$C_M^n C_A^m > C_H,$$

$$C_M^n C_A^m < C_H,$$

$$C_M^n C_A^m = C_H$$

не может выполняться сразу во всех порах. Действительно, в первом случае вследствие непрерывного осаждения соли на стенках пор (ее кристаллизации) они исчезли бы, поверхность S была бы полностью закрапирована и растворение металла прекратилось бы; во втором случае стенки растворились бы и СС исчез; в третьем случае исчезли бы градиенты концентраций ионных компонент. Отсюда следует, что в каждый момент времени t все поры разделены на два класса: в одних раствор пересыщен, на стенках идет кристаллизация, они заполняются твердой фазой; в других раствор недосыщен и они растворяются. Между этими классами происходит обмен порами. Другими словами, каждый элементарный объем СС в момент t является либо жидкой порой, либо твердой фазой. Стационарное значение пористости $g(x)$, при котором СС стабильно функционирует, определяется средним отношением времен пребывания в этих состояниях. Межфазная поверхность Σ не остается статической, она непрерывно флуктуирует, а пористость $g(x)$ зависит от координаты вследствие наличия градиентов концентраций $c_M(x)$, и $c_A(x)$. Результаты исследований^{91–96} подтверждают экспериментальные данные, полученные авторами публикаций^{26,97}. В последней работе проведена скоростная киносъемка СС *in situ* при сильном увеличении (в ~ 3500 раз), и открыто явление, названное «копшением кристалликов», которое соответствует рассматриваемой теории.^{91–96} Плот-

ность наблюдаемого тока растворения металла, проходящего через СС выражается формулой

$$i = g_s f(\varphi),$$

$$g_s = g(x)|_{x=0} = 0,$$

$$f(\varphi) = zF \frac{K_{ad}(\varphi)}{1 + \beta},$$

$$\beta = \frac{K_{ad}(\varphi)}{K_i(\varphi)},$$

где $f(\varphi)$ — истинная плотность тока на свободной части поверхности металла; $K_{ad}(\varphi)$, $K_i(\varphi)$ — скорости адсорбции анионов и ионизации металла в элементарных актах анодного растворения, т.е. перехода его ионов M^{z+} в электролит. Процессы ионного переноса в поровом пространстве слоя СС с учетом реакций на стенках пор (т.е. образования на них новых количеств соли или, напротив, их растворения) рассмотрены в публикациях^{25, 96, 98, 99}.

VII. Заключение

Работы по изучению закономерностей межфазных явлений в неравновесной системе металл–электролит, в частности механизма пассивации, находятся на стыке исследований физики металлов, растворов электролитов и пограничных процессов. При изучении этих явлений необходимо учитывать множество факторов и параметров, определяющих коррозионную кинетику и сложную форму поляризационной кривой (см. рис. 1). Поэтому в данной работе использован принцип единой модели процессов, согласно которому все явления на поверхности анодно-растворяющегося металла, а также смена состояний поверхности определяются несколькими главными процессами. Кинетика таких процессов поразному зависит от анодного потенциала φ , поэтому каждый участок поляризационной кривой отражает доминирующий процесс, чем и обусловлена смена состояний (связанная с ростом φ), которой на поляризационной кривой соответствуют резкие изломы и характерные потенциалы φ_0 , φ_a , φ_p . В этих точках происходит смена механизмов растворения металла.

Соблюдение указанного выше принципа ограничивает произвольность допущений в теоретических построениях с обилием неизвестных параметров. Правомочность такого подхода обусловлена также тем, что для большинства металлов (Fe, Cr, Ni, Mo и др.) форма поляризационных кривых в основном одинакова.

В случае анодно-растворяющегося металла единая модель включает лишь процессы перехода ионов M^{z+} , M_{ox}^{z+} , O_{ox}^{2-} через межфазные границы М–О и О–Э; прыжковую миграцию ионов в решетке ПС; кристаллизацию ПС по механизму двумерного зародышеобразования. Этой модели достаточно для построения всей поляризационной кривой.

Специфика конкретных систем может быть рассмотрена на основе дополнительного учета соответствующих факторов. Особый интерес представляют проблемы пассивации металлов под напряжением по электрохимическому механизму; элементарного акта анодного растворения. Они также моделируются на основе сформулированного подхода.

Литература

1. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
2. I.N.Stranski, O.Knake. *Naturwissenschaften*, **26**, 383 (1952)
3. I.N.Stranski, O.Knake. *Z. Elektrochem.*, **60**, 816 (1956)
4. I.N.Stranski. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. B (France)*, **74**, 359 (1956)

5. I.N.Stranski, B.Honigmann. *Z. Phys. Chem. B*, **194**, 180 (1950)
6. В.Хонигман. *Рост и форма кристаллов*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1961
7. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкости. Т. 3. (Собрание избранных трудов)*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1959
8. Н.А.Пангаров. В кн. *Рост кристаллов. Т. 10*. Наука, Москва, 1974. С. 71
9. В.В.Воронков. В кн. *Рост кристаллов. Т. 10*. Наука, Москва, 1974. С. 7
10. Л.А.Боровинский. В кн. *Рост кристаллов. Т. 10*. Наука, Москва, 1974. С. 35
11. Н.А.Пангаров. *Защита металлов*, **5**, 467 (1969)
12. Б.Я.Любов. *Теория кристаллизации в больших объемах*. Наука, Москва, 1980
13. В.Бартон, Н.Кабрера, Ф.Франк. В кн. *Элементарные процессы роста кристаллов*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1959. С. 11
14. R.O.Kaichew. *J. Cryst. Growth*, **51**, 643 (1984)
15. О.Г.Козлова. *Рост и морфология кристаллов*. Изд-во МГУ, Москва, 1980
16. Е.Б.Хамский. *Кристаллизация из растворов*. Наука, Ленинград, 1967
17. Ю.Д.Гамбург. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. Янус-К, Москва, 1997
18. Г.В.Халдеев. *Структурная коррозия металлов*. ИФХ РАН, Пермь, 1994
19. Ю.А.Попов. *Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой*. Наука, Москва, 1995
20. Ю.А.Попов, С.Саха. *Журн. физ. химии*, **74**, 536 (2000)
21. Ю.А.Попов, С.Саха. *Журн. физ. химии*, **74**, 341 (2000)
22. Ю.А.Попов, С.Н.Сидоренко, С.Саха. *Защита металлов*, **33**, 229 (1997)
23. Ю.А.Попов, А.Д.Давыдов. *Электрохимия*, **33**, 557 (1997)
24. Ю.А.Попов, А.Д.Давыдов, С.Н.Сидоренко. *Электрохимия*, **33**, 1269 (1997)
25. Yu.A.Popov. *Theory of Interaction of Metals and Alloys with a Corrosive Environment*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 1998
26. К.Феттер. *Электрохимическая кинетика*. Химия, Москва, 1967
27. K.J.Vetter, F.Gorn. *Electrochim. Acta*, **18**, 321 (1973)
28. U.F.Franc, K.Weil. *Z. Elektrochem.*, **56**, 814 (1952)
29. K.Weil, K.F.Bonhoeffer. *Z. Phys. Chem.*, **56**, 314 (1955)
30. K.F.Bonhoeffer, U.F.Franck. *Z. Elektrochem.*, **55**, 180 (1951)
31. K.J.Vetter. *Z. Elektrochem.*, **55**, 274 (1951)
32. U.Stimming, J.Schultze. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1297 (1976)
33. H.J.Engell, N.D.Stolica. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **20**, 113 (1959)
34. H.Strehblow, J.Wenners. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **98**, 199 (1975)
35. D.Lützenkirchen-Hecht, H.H.Strehblow. *Electrochim. Acta*, **43**, 2957 (1998)
36. S.Haupt, H.H.Strehblow. *Corros. Sci.*, **37**, 43 (1995)
37. H.H.Strehblow. In *Proceedings of the 3rd K.Schwabe Corrosion Symposium*. Zakopane, Poland, 2000
38. F.T.Wagner, T.E.Moylan. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2498 (1989)
39. A.Foelske, H.H.Strehblow. *Surf. Interf. Anal.*, **29**, 548 (2000)
40. H.H.Strehblow, A.Foelske. In *Proceedings of the Corrosion Symposium*. ISE Meeting, San Francisco, CA, 2001. P. 174
41. C.Schmidt, H.H.Strehblow. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 834 (1998)
42. C.Schmidt, H.H.Strehblow. *Surf. Interface Anal.*, **27**, 984 (1999)
43. V.Maurice, H.H.Strehblow, P.Marcus. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 524 (1999)
44. H.H.Strehblow, V.Maurice, P.Marcus. *Electrochim. Acta*, **46**, 3755 (2001)
45. J.W.Schultze. *Electrochim. Acta*, **45**, 3193 (2000)
46. D.M.Kolb. *Electrochim. Acta*, **45**, 2837 (2000)
47. Ю.А.Попов, С.Саха. *Журн. физ. химии*, **75**, 1105 (2001)
48. A.C.Boccaro, C.Pickering, C.Rivotry. In *Proceedings of the 1st International Conference on Spectroscopic Ellipsometry. Thin Solid Films. Pt. 1–2*. Nebraska, USA, 1993. P. 233
49. I.Chao, M.Costa, A.Tadjeddine. *J. Electroanal. Chem.*, **329**, 313 (1992)

50. J.S.Brodin, L.C.Sengupta, W.Franzen, P.L.Sagalyn. *Thin Solid Films*, **234**, 512 (1993)
51. R.Greef. *Thin Solid Films*, **233**, 1105 (1993)
52. K.Riedling. In *Ellipsometry for industrial applications*. Springer Verlag, 1998. P. 99
53. V.A.Kotenev. *Ellipsometric Tomography. Proc. SPIE*, **184**, 259 (1992)
54. В.А.Котенев. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1998
55. H.W.Hoppe, H.H.Strehblow. *Surface Interf. Anal.*, **14**, 121 (1989)
56. H.W.Hoppe, H.H.Strehblow. *Corros. Sci.*, **31**, 167 (1990)
57. A.Rossi, C.Calinski, H.W.Hoppe, H.H.Strehblow. *Surface Interf. Anal.*, **18**, 269 (1992)
58. S.Haupt, H.H.Strehblow. *Corros. Sci.*, **29**, 163 (1989)
59. G.Engelhard, T.Jabs, D.Schaepers, H.H. Strehblow. *Acta Chim. Hung.*, **129**, 551 (1992)
60. D.D.Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434 (1992)
61. D.D.Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2395 (1990)
62. M.Urquidi, D.D.Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 557 (1985)
63. Ю.В.Алексеев, Я.М.Колотыркин. *Электрохимия*, **31**, 5 (1995)
64. M.Urquidi-Macdonald, D.D.Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 41 (1987)
65. D.D.Macdonald, M.Urquidi-Macdonald. *Electrochim. Acta.*, **33**, 1079 (1990)
66. Ю.В.Алексеев, Я.М.Колотыркин. *Электрохимия*, **33**, 509 (1997)
67. D.D.Macdonald, S.I.Smedley. *Electrochim. Acta*, 1949 (1990)
68. В.М.Новаковский, Ю.А.Лихачев. *Защита металлов*, **1** 13 (1965)
69. V.M.Novakovsky, Y.A.Likachev. *Electrochim. Acta*, **12**, 267 (1965)
70. Л.Н.Ягупольская. *Защита металлов*, **11**, 338 (1975)
71. W.Jaenicke. *Z. Elektrochem. B*, **56**, 473 (1952)
72. W.Jaenicke, M.Hause. *Z. Elektrochem. B*, **63**, 521 (1959)
73. Б.И.Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках*. Наука, Ленинград, 1972
74. Б.С.Бокштейн, Л.А.Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. Металлургия, Москва, 1974
75. M.Llano, S.Ramires. *J. Chem. Phys.*, 4242 (1975)
76. А.М.Сухотин. *Физическая химия пассивирующих пленок на железе*. Химия, Ленинград, 1989
77. Ю.И.Кузнецов. *Успехи химии*, **73**, 79 (2004)
78. Г.В.Халдеев. *Ингибирование растворения металлов*. Наука, Москва, 1993
79. G.S.J.Frankel. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2186 (1998)
80. Yu.I.Kuznetsov. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. Plenum, New York, 1996
81. D.L.Kuznetsov, O.Yu.Podkopaeva, S.M.Shevchenko. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 1075
82. E.Stupnisek-Lisak, D.Kasunic, L.Vorkapic-Furac. *Corrosion (Houston)*, **55**, 617 (1995)
83. Ю.И.Кузнецов, Р.К.Ваганов. *Защита металлов*, **37**, 238 (2001)
84. V.S.Sastri, J.R.Perumareddi. *Corrosion (Houston)*, **57**, 617 (1997)
85. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **34**, 162 (1998)
86. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **33**, 264 (1997)
87. В.П.Григорьев, С.П.Шпанько, А.Ф.Нассар. *Защита металлов*, **36**, 371 (2000)
88. В.П.Григорьев, С.П.Шпанько, А.Ф.Нассар, В.А.Анисимова. *Защита металлов*, **39**, 27 (2003)
89. Ю.И.Кузнецов, Н.Н.Андреев, Н.Н.Андреева. *Защита металлов*, **34**, 5 (1998)
90. Ю.И.Кузнецов, Н.Н.Андреев, Н.П.Соколова, Р.А.Булгакова. *Защита металлов*, **39**, 511 (2003)
91. С.Н.Сидоренко, С.Ю.Бакина. *Изв. вузов*, **39** (5), 136 (1996)
92. Ю.А.Попов. *Журн. физ. химии*, **75**, 1099 (2001)
93. С.Н.Сидоренко, С.Ю.Бакина. *Изв. вузов*, **39** (5), 140 (1996)
94. Ю.А.Попов, Д.В.Шерстюк. *Защита металлов*, **36**, 475 (2000)
95. Ю.А.Попов, С.Н.Сидоренко. *Изв. вузов*, **39** (6), 53 (1996)
96. Ю.А.Попов, А.Стефен. *Журн. физ. химии*, **75**, 2273 (2001)
97. M.Froment, M.Keddam, P.Morel. *C.R. Acad. Sci., Ser. II*, **253**, 2529 (1961)
98. Я.М.Колотыркин, Ю.А.Попов, А.В.Алексеев. *Журн. физ. химии*, **51**, 2726 (1977)
99. Я.М.Колотыркин, Ю.А.Попов. *Журн. физ. химии*, **51**, 3121 (1977)

MAIN ASPECTS OF THE MODERN THEORY OF THE PASSIVE STATE OF METALS

Yu.A.Popov

*State Scientific Centre of the Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»
10, Ul. Vorontsovo Pole, 105064 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975–2450*

Modern theoretical models of the active–passive transition and the passive state of metals are considered. The general laws determining the mechanisms of functioning of oxide passivating layer and adsorption and salt passivation are considered.

Bibliography — 99 references.

Received 14th November 2003