

УДК 544.33; 544.34

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИОННОГО ПЯТНА НА МЕТАЛЛЕ

¹Платонова Е.С., ²Бучинская В., ³Юров В.М.

¹Карагандинский государственный технический университет,
Караганда, e-mail: danilina1969@list.ru;

²Вильнюсский технический университет им. Гедеминаса,
Вильнюс, e-mail: Vytautas.Bucinskas@vgtu.lt;

³Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, e-mail: exciton@list.ru

В работе рассмотрена модель образования коррозионного пятна на металле с точки зрения статистической неравновесной термодинамики. Центры коррозии (химически активные атомы поверхности металла) рассматриваются как система невзаимодействующих частиц, погруженная в термостат (металл). Вычисляется вероятность диссипативных процессов, обусловленная взаимодействием ансамбля частиц с термостатом. На этой основе вычисляется функция отклика системы на внешнее воздействие (процесс коррозии). В рамках такой модели показана связь площади коррозионного пятна с энергией Ферми для чистых металлов. У тех металлов, у которых энергия Ферми больше, больше и коррозионная стойкость. Показано также, что коррозионная стойкость чистых металлов возрастает с ростом их температуры плавления. Получена формула для скорости процесса коррозии, которая включает в себя экспериментально определяемые параметры.

Ключевые слова: коррозия, коррозионное пятно, металл, окисление, энергия Ферми

THERMODYNAMIC MODEL OF EDUCATION CORROSION SPOTS ON THE METAL

¹Platonova E.S., ²Buchinskas V., ³Yurov V.M.

¹Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: danilina1969@list.ru;

²Vilnyus Technical University named after Gediminas, Vilnyus, e-mail: Vytautas.Bucinskas@vgtu.lt;

³Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

The paper considers the model of the formation of corrosion spots on the metal from the perspective of statistical nonequilibrium thermodynamics. Centers corrosion (reactive atoms of the metal surface) are treated as non-interacting system of particles immersed in a thermostat (metal). Calculates the probability of dissipative processes caused by the interaction of a particle ensemble with the thermostat. On this basis, to evaluate the function of the system response to external stimuli (corrosion). In this model shows the relationship area of corrosion spots with the Fermi energy for pure metals. Those metals, which Fermi energy greater and greater corrosion resistance. It is also shown that the corrosion resistance of pure metals increases with increasing melting temperature. The formula for speed possesse corrosion, which includes experimentally determined parameters.

Keywords: corrosion, corrosion spot, metal, oxidation, Fermi energy

Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, поэтому роль термодинамики в теории коррозии достаточно велика [1]. Однако методы классической термодинамики с использованием термодинамических потенциалов не могут адекватно описать сложный и многостадийный процесс коррозии металла. Поэтому привлекаются методы химической кинетики [7], статистические [10], стохастические [9] и другие методы.

В настоящей работе мы используем метод неравновесной термодинамики для описания коррозии металла. Метод является довольно общим и зарекомендовал себя неплохо при рассмотрении процессов раз-

личной природы, где наблюдается отклик системы на внешнее воздействие [4–6].

Термодинамическая модель

Мы рассмотрим, следуя работе [5], вопрос отклика подсистемы дефектов (центров коррозии) в металлах на внешнее воздействие (окислительный процесс на поверхности металла) с позиций неравновесной статистической термодинамики.

Дефекты поверхности металла (центры коррозии) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F).

Поскольку в процессе коррозии подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где f_i – функция распределения; k – постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (lhf_i - \ln f_j) (P_{ij}f_i - P_{ji}f_j), \quad (2)$$

где P_{ij} – вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (3)$$

где g_i, g_j – статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (2) примет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (4)$$

Опуская промежуточные вычисления (см. [5]), пренебрегая малыми членами и заменяя в (4) сумму интегралом, получим

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp \left\{ -\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right\}, \quad (5)$$

где ΔS – изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m – среднее значение энергии основного состояния дефектов; τ – время релаксации; N – среднее число дефектов; G^0 – энергия Гиббса термостата.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле имеем

$$\Phi = \frac{F}{F + P}, \quad (6)$$

где P – вероятность диссипативного процесса и определяется (5); F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p – время жизни возбужденного состояния. С учетом (5) выражение (6) примет вид

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp \left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}. \quad (7)$$

Коррозионная стойкость чистых металлов

Если в качестве функции отклика Φ взять площадь коррозионного пятна S , то после линеаризации (7), получим

$$S = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot \bar{N} \cdot t, \quad (8)$$

где A – работа «внешних сил»; T – температура; G^0 – потенциал Гиббса массивного образца металла; \bar{N} – среднее число центров коррозии; t – время протекания процесса коррозии ($t = \tau$); k – постоянная Больцмана, C_1 – постоянная.

Работа «внешних сил» равна изменению стандартного термодинамического потенциала ΔG_p , который является основой термодинамики коррозии и может быть определен через константу химического равновесия K_p по формуле [1]:

$$A = \Delta G_p^0 = -RT 2,303 \lg K_p, \quad (9)$$

Потенциал Гиббса массивного образца металла совпадает с его химическим потенциалом или энергией Ферми, т.е. $G^0 = E_F$. Для расчета энергии Ферми воспользуемся моделью Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скоростям описывается статистикой Ферми – Дирака [2]:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эВ}}{(r_s / a_0)^2}, \quad (10)$$

где k_F – волновой вектор Ферми; r_s – радиус сферы, объем которой равен объему, приходящему на один электрон проводимости; m – масса электрона; a_0 – радиус атома водорода.

В соответствии с этой моделью r_s вычисляется по формуле

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

где n – плотность электронов проводимости, которая равна: $n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$;

A – относительная атомная масса металла; Z – число электронов на внешнем уровне металла; ρ_m – массовая плотность металла (г/см^3).

Результаты расчета энергии Ферми представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия Ферми некоторых металлов

Металл	E_F , эВ	Металл	E_F , эВ	Металл	E_F , эВ	Металл	E_F , эВ
Na	3,54	Ba	4,01	Pb	6,67	W	10,42
K	2,30	Al	6,32	Cu	7,93	Mn	12,25
Rb	2,00	Ga	5,69	Ag	6,15	Tc	10,99
Cs	1,73	In	4,68	Au	6,23	Re	10,80
Be	15,85	Tl	4,38	Zn	10,59	Fe	12,72
Mg	8,00	Si	8,84	Cd	8,42	Co	13,22
Ca	5,27	Ge	8,04	Cr	7,80	Ni	13,22
Sr	4,43	Sn	7,26	Mo	6,57	Ti	8,53

Из формулы (8) и табл. 1 видно, что коррозионная стойкость наименьшая для щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих наименьшую энергию Ферми. Однако в формулу (8) входит большее число параметров и судить о коррозионной стойкости только по величине энергии Ферми нельзя.

На самом деле коррозия начинается с поверхностного слоя и поэтому в формуле (8) следует сделать замену –

$$G^0 = \sigma \cdot S_0,$$

где σ – поверхностное натяжение; S_0 – удельная поверхность.

Как показано в работе [8], величина поверхностного натяжения металла связана

с его температурой плавления соотношением: $\sigma = 10^{-4} T_{пл}$. По данным работы [3], эти значения приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что коррозионная стойкость чистых металлов возрастает с ростом температуры плавления. Беря в качестве функции отклика в (8) толщину корродируемого слоя h , для скорости коррозии ($v_{кор} = h/t$), которая определяется экспериментально, окончательно получим выражение

$$v_{кор} = C \cdot \frac{T^2 \lg K_p}{T_{пл}} \cdot \bar{N}, \quad (12)$$

где постоянная C включает все постоянные величины из предыдущих формул.

Таблица 2

Температура плавления некоторых чистых металлов [10]

Металл	$T_{пл}$, К	Металл	$T_{пл}$, К	Металл	$T_{пл}$, К	Металл	$T_{пл}$, К
Na	371	Tl	576	Cd	594	Ce	1077
K	337	Si	1686	Hg	234	Pr	1208
Rb	312	Ge	1231	Cr	2173	Nd	1298
Cs	302	Sn	505	Mo	2873	Sm	1325
Be	1558	Pb	600	W	3673	Eu	1175
Mg	923	Se	493	Mn	1517	Gd	1585
Ca	1118	Te	725	Tc	2473	Tb	1631
Sr	1030	Cu	1356	Re	3423	Dy	1680
Al	933	Ag	1234	Fe	1808	Ho	1734
Ga	302,8	Au	1336	Co	1763	Er	1770

Заключение

Несмотря на простоту формул (8) и (12) они могут быть полезными для исследования процессов коррозии любых конструкционных материалов, поскольку включают в себя легко определяемые в эксперименте параметры.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

Список литературы

1. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов. – Харьков: ХНУ, 2007. – 187 с.
2. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – Т 1. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
3. Таблицы физических величин. Справочник / под ред. академика И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
4. Халенов О.С., Коровкин М.В., Юров В.М. Термодинамические аспекты электрической проводимости кристаллов и твердых растворов // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 6, Часть 7. – С. 1384–1389.
5. Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // *Вестник КарГУ, сер. Физика*. – 2005. – № 3 (39). – С. 13–15.
6. Юров В.М., Колесников В.А., Исмаилов Ж.Т., Байсагов Я.Ж. Термодинамика информационно-измерительных систем: монография. – Караганда: Изд-во Казахстанско-Российского ун-та, 2013. – 112 с.
7. Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steel // *Corrosion science*. – 1988. – Vol. 28, № 10. – P. 969–986.
8. Jurov V.M. Superficial tension of pure metals // *Eurasian Physical Technical journal*. – 2011. – Vol. 8. – № 1(15). – P. 10–14.
9. Provan J.W., Rodriguez E.S. Development of a Markov description of pitting corrosion // *Corrosion (USA)*. – 1989. – Vol. 45, № 3. – P. 178–192.

10. Strutt I.E., Nicholls and Barbier B. The prediction of corrosion by statistical analysis of corrosion profiles // *Corrosion science*. – 1985. – Vol. 25, № 5. – P. 305–316.

References

1. Azarenkov N.A., Litovchenko S.V., Nekljudov I.M., Stoev P.I. Korrozija i zashhita metallov. Chast 1. Himicheskaja korrozija metallov. Harkov: HNU, 2007. 187 p.
2. Ashcroft N., Mermin N. Fizika tverdogo tela. T 1. M.: Mir, 1979. 399 p.
3. Tablicy fizicheskikh velichin. Spravochnik / pod red. akademika I.K. Kikoina. M.: Atomizdat, 1976. 1008 p.
4. Halenov O.S., Korovkin M.V., Jurov V.M. Termodinamicheskie aspekty jelektricheskoy provodimosti kristallov i tverdyh rastvorov // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2014. no. 6, Chast 7. pp. 1384–1389.
5. Jurov V.M. Termodinamika ljuminescirujushhih sistem // *Vestnik KarGU, ser. Fizika*. 2005. no. 3 (39). pp. 13–15.
6. Jurov V.M., Kolesnikov V.A., Ismailov Zh.T., Bajsa-gov Ja.Zh. Termodinamika informacionno-izmeritelnyh sistem: monografija. Karaganda: Izd-vo Kazahstansko-Rossijskogo un-ta, 2013. 112 p.
7. Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steel // *Corrosion science*. 1988. Vol. 28, no. 10. pp. 969–986.
8. Jurov V.M. Superficial tension of pure metals // *Eurasian Physical Technical journal*. 2011. Vol. 8. no. 1(15). pp. 10–14.
9. Provan J.W., Rodriguez E.S. Development of a Markov description of pitting corrosion // *Corrosion (USA)*. 1989. Vol. 45, no. 3. pp. 178–192.
10. Strutt I.E., Nicholls and Barbier B. The prediction of corrosion by statistical analysis of corrosion profiles // *Corrosion science*. 1985. Vol. 25, no. 5. pp. 305–316.

Рецензенты:

Портнов В.С., д.т.н., профессор, начальник УПО, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда;
Жакатаев Т.А., д.т.н., старший преподаватель кафедры ММ и Н, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда.

Работа поступила в редакцию 17.03.2015.