

## References

- 1 Atroshchenko L.V., Burachas S.F., Galchinetsky L.P. et al. *Scintillator crystals and detectors of ionizing radiation on their basis*, Kiev: Naukova dumka, 1998, 310 p.
- 2 Lisitsyn V.M., Valiyev D.T., Lisitsyna L.A., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, 80, 3, p. 361–365.
- 3 Lisitsyna L.A., Lisitsyn V.M. *Physics of the Solid State*, 2013, 55, 11, p. 2297–2303.
- 4 Egranov A.V., Radjabov E.A. *Spectroscopy of oxygen and hydrogen impurity centers in alkali halide crystals*, Novosibirsk: Nauka, 1992, 160 p.
- 5 Jain V.K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, 19, 9, p. 1791.
- 6 Rebane L.A. *Proc. IFA Academy of Sciences of the Estonian SSR*, 1968, 37, p. 14.
- 7 Lisitsyn L.A., Oleshko V.I., Putintceva S.N., Lisitsyn V.M. *Optica and Spectrometry*, 2008, 105, p. 531–537.
- 8 Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 486 (2002) 496.
- 9 Itoh M., Fujita N., Inabe Y., *J. Phys. Soc. Jap.* 75 (2006) 084705.
- 10 Kalinko A., Kuzmina A., Evarestov R.A. *Solid State Communications*, 2009, 149, p. 425–428.
- 11 Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Lisitsyn L.A., Tupitsyna I., Polisadova E.F., Oleshko V.I. *Journal of Applied spectroscopy*, 2013, 80, 3, p. 373–379.
- 12 Lisitsyn V., Valiev D., Tupitsyna I., Polisadova E., Lisitsyna L., Andryuschenko L., Dubovik A., Yakubovskaya A., Vovk O. *Advanced Materials Research*, 872 (two thousand and fourteen), p. 128–133.
- 13 Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Tupitsyna I.A., Polisadova E.F., Oleshko V.I., Lisitsyna L.A., Andryuschenko L.A., Yakubovskaya A.G., Vovk O.M. *Journal of Luminescence*, 2014, 153, p. 130–135.
- 14 Lisitsyn V.M., Karipbayev Zh.T., Lisitsyn L.A., Tupitsyna I.A., Kupchyshyn A.I. *Proceedings. Universities. Physics*, 2014, № 9/3, p. 132–136.

УДК 544.33; 544.34

Е.С.Платонова<sup>1</sup>, В.Бучинскас<sup>2</sup>, В.М.Юров<sup>3</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет;<sup>2</sup>Вильнюсский технический университет им. Гедеминаса, Литва;<sup>3</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
(E-mail: danilina1969@list.ru)**Некоторые вопросы теории коррозии металлов**

В работе рассмотрено современное состояние теории коррозии на основе марковских процессов. Показан и фрактальный подход в процессе роста новой фазы. Дана простая статистическая модель оценки роста новой фазы, возникающей при коррозии металла. Предложена термодинамическая модель коррозии чистых металлов. Получена формула, связывающая скорость коррозии металла с его основными свойствами. Результаты работы могут быть полезны всем, кто занимается вопросами защиты металлов от коррозии.

**Ключевые слова:** металл, коррозия, стохастические процессы, неравновесная термодинамика, энергия Ферми, температура плавления.

*Введение*

Для обеспечения гарантированного срока службы горно-шахтного, химического и нефтяного оборудования при его создании проводят испытания конструкционных материалов на коррозионную стойкость в заданных средах с учетом планируемых режимов их термообработки и сварки при изготовлении оборудования.

Вопросам коррозии металлов посвящено огромное количество работ, из которых отметим лишь работы [1–5], в которых приводится обширная библиография. Несмотря на это число работ в области теории коррозии увеличивается с ростом различных типов конструкционных металлических материалов, применяемых в разных областях промышленного производства.

В самом общем случае коррозию металла можно представить как зарождение и рост новой фазы (окисленного металла). Именно такой подход использован нами в настоящей работе при обсуждении теоретических аспектов коррозии металла.

*Марковские процессы и кинетика образования зародышей новой фазы*

Критический зародыш новой фазы образуется последовательно в серии случайных актов присоединения и отрыва атомов (молекул) друг от друга. Поэтому зародышеобразование — случайный процесс во времени и пространстве. Это предопределяет вероятностный характер параметров, которые описывают кинетику образования зародышей в процессе коррозии или роста кристалла [1].

Количественное описание случайного процесса дается его функцией распределения, удовлетворяющей кинетическому уравнению. В общем случае кинетическое уравнение является сложным интегро-дифференциальным уравнением, решить которое невозможно. Однако если рассматривать случайный процесс как марковский, то кинетическое уравнение переходит в дифференциальное уравнение, которое имеет более простой вид [2].

В частном случае пуассоновского процесса гибели и размножения с конечным числом состояний получается система дифференциальных уравнений [6–8]:

$$\begin{cases} dp_0(t)/dt = -\lambda_0 p_0(t) \mu_1 p_1(t), \\ \dots\dots\dots \\ dp_k(t)/dt = \lambda_{k-1} p_{k-1} - (\lambda_k + \mu_k) p_k(t) + \mu_{k+1} p_{k+1}(t), \\ \dots\dots\dots \\ dp_n(t)/dt = \lambda_{n-1} p_{n-1}(t). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $\lambda_0$  — вероятность перехода системы из состояния  $E_0$  в  $E_1$  и т.д.;  $\mu_1$  — вероятность перехода из состояния  $E_1$  в  $E_0$  и т.д. Вероятность перехода из  $E_n$  в  $E_{n-1}$  полагается нулю ( $\mu_n = 0$ ), т.е. состояние  $E_n$  для такой системы — поглощающее;  $p_i(t)$  — вероятность нахождения системы в состоянии  $E_i$ . Система уравнений (1) является системой уравнений Колмогорова [9]. Общее решение настолько громоздко, что не позволяет провести анализ даже численными методами.

Приведенный выше пример показывает, что большинство исследователей идет по пути решения уравнений диффузионного типа, математическая теория которых разработана достаточно полно (например, [10, 11]) и которые описывают процесс случайных (броуновских) блужданий, а также теории надежности, порядковых статистик, массового обслуживания и ряд других.

К числу основных кинетических уравнений, вытекающих из дифференциальных уравнений Колмогорова, для случайных марковских процессов относятся уравнения Смолуховского-Чепмена и Фоккера-Планка. В случае многомерного вектора состояния  $\vec{q}$  уравнение Фоккера-Планка имеет вид [12]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\sum_j \frac{\partial}{\partial q_j} [K_j f] + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} \frac{\partial^2}{\partial q_j \partial q_k} f. \quad (2)$$

Получить решение уравнения (2) в явном виде удается лишь в частных случаях, например, если величина  $K$  линейна по переменным  $q$ , а величина  $Q_{jk}$  не зависит от  $q$ . Уравнение (2) играет важную роль в нестационарной теории замедления нейтронов [13], однако его линеаризация приводит к тому, что его решение сводится к отысканию соответствующей функции Грина при различных граничных условиях.

Для решения стохастических дифференциальных уравнений диффузионного типа, к которым также относятся уравнения (1) и (2), развито несколько подходов, из которых необходимо отметить подходы Ито [13] и Стратоновича [14]. Решая записанные для процесса Маркова  $y(t)$  стохастические уравнения типа Ланжевена, можно находить соответствующие ему нестационарные или стационарные моменты и корреляторы, одновременные или многовременные [14] стохастические уравнения Ито [13]:

$$\dot{y}_\alpha = f_\alpha(y) + \sum_s \sigma_\alpha^{(s)}(y) \xi^{(s)}(t), \quad (3)$$

где  $\xi^{(s)}(t)$  — дельта-коррелированные по времени случайные функции, имеют недостаток то, что с входящими в него выражениями типа  $\sigma(y)\xi(t)$  при различных выкладках нельзя обращаться по обычным правилам, пригодным для гладких функций. Это обстоятельство неудобно с практической точки зрения. Обычные правила преобразования можно применять к стохастическому уравнению Стратоновича [14]:

$$\dot{y}_\alpha = q_\alpha(y) + \sum_S q_\alpha^{(s)}(y)\xi^{(s)}(t), \quad (4)$$

записанному в симметризованном смысле. При этом уравнение (4) понимается так: сначала мы записываем его для  $\delta_\varepsilon$ -коррелированной аппроксимации процессов  $\xi^{(s)}(t)$ , а затем в этом уравнении переходим к пределу  $\varepsilon \rightarrow 0$ , что дает нам уравнение (3).

Отметим, что оба подхода пока еще не нашли своей реализации в теории зарождения новой фазы и, в частности, в теории коррозии. Например, в работе [16] сказано, что «изучение образования новой фазы привело к созданию общего метода описания кинетики фазового перехода первого рода, в котором рост макроскопического зародыша стабильной фазы ... обычно сводится к решению одномерного уравнения Фоккера-Планка...».

Из сказанного выше отметим следующее:

– формальный вероятностный характер описания процесса новой фазы как случайного марковского стационарного или нестационарного процесса Пуассона требует более строгого обоснования, поскольку ряд предположений (отсутствие последействия, ординарность и др.) не вытекает из физической картины явления коррозии;

– так как экспериментально наблюдаемыми являются (как и в квантовой теории) не сами функции распределения, а их моменты и корреляторы, то целесообразно проведение анализа статистических закономерностей начальной стадии коррозии, используя подход работы [14].

#### *Фракталы и модель диффузионно-ограниченной агрегации*

Оценка долговечности оборудования в коррозионных средах фактически сводится к определению скорости коррозии металла, из которого оно изготовлено, и расчету срока службы путем деления запаса толщины стенки на скорость коррозии. Такой подход позволяет правильно прогнозировать ресурс оборудования при равномерной (общей, сплошной) коррозии его элементов. Однако равномерная коррозия наблюдается примерно в 30 % от всех случаев выхода оборудования из строя, причем понятие равномерная — условное, так как в реальных условиях неравномерность существует всегда.

Более 20 лет назад исследователей привлекло необратимое объединение частиц в кластеры — задача, аналогичная отмеченной нами выше. Стало понятно, что именно кластеризация является одним из способов возникновения фракталов в необратимых процессах.

Виттен и Сандер [17] предложили модель такого рода — модель диффузионно-ограниченной агрегации (ДОВА), ставшей предметом интенсивных исследований. Модель очень проста: совершающие случайное блуждание частицы в результате аккреции (присоединения) образуют кластер, приходя по одной издали и присоединяясь либо к точечному центру кластеризации, либо к ранее аккретировавшим частицам. Интенсивные компьютерные исследования показали, что в результате такого процесса образуются сложные разветвленные фракталы. В [17] выделено три динамических режима: 1) режим, близкий к равновесному; 2) образование структур и 3) хаотический режим. При этом диффузию скрытой теплоты, выделяющейся при окислении, отождествляют с движением случайно блуждающих частиц к кластеру. Наиболее известным экспериментальным примером ДОВА является электролитическое осаждение металлов на небольшой электрод [17]. Описание среднего роста кристаллитов осуществляется с помощью стационарного уравнения диффузии для плотности ионов  $U(\vec{r}, t)$  с поглощающими граничными условиями

$$\nabla U(\vec{r}, t) = 0, \quad (5)$$

$$U/S = 0 + \text{обрезание}, \quad (6)$$

дополненными условиями роста на границе

$$\vec{v}_n \sim n \nabla U/S, \quad (7)$$

где  $\vec{V}_n$  — нормальная скорость роста частицы на границе.

Используя величину  $\vec{V}_n$ , задаваемую соотношением (7), удалось показать численным моделированием, что упомянутый выше процесс эквивалентен ДОО. Позже Сандер предложил континуальную ДОО. Вместо уравнений (5)–(7) было предложено формулировать задачу в терминах движения поверхности раздела, подпитываемой случайно блуждающими частицами, и переписать уравнения в виде

$$\begin{aligned} \nabla^2 U &= 0, \\ \vec{v}_n &= -n \nabla U | S / 4\pi, \\ U(R_0) &= 0, \\ U(X_S) &= 1 - \alpha(X_S), \\ U(X_{\text{внутр.}}) &= 1. \end{aligned} \quad (8)$$

На большом расстоянии  $R_0$  поле  $U$  поддерживается равным нулю; внутри области, ограниченной поверхностью раздела, оно равно единице;  $\alpha(X_S)$  означает кривизну поверхности раздела в точке  $X_S$ ;  $\vec{V}_n$  — нормальная скорость поверхности раздела.

Форма обрезания соответствует задаче о вязких пальцах, но пригодность ее в рамках модели ДОО сомнительна, поскольку граничное условие при численном моделировании на основе ДОО включает только обрезание на малом расстоянии, соответствующем размерам частиц. Но какое-то обрезание необходимо — в противном случае возникнут нефизические условия. Решать уравнения (8) прямыми методами сложно. Однако позже было показано, что более эффективное решение может быть достигнуто путем перехода к интегро-дифференциальному уравнению:

$$1 + (4\pi)^{-1} \int dX_{S'} \alpha(X_{S'}) \partial G(X_S, X_{S'}) / \partial n' = \int dX_{S'} G(X_S, X_{S'}) \vartheta(X_{S'}), \quad (9)$$

где  $G(x, y)$  — функция Грина для двумерного уравнения Лапласа. Интеграл в левой части уравнения (9) — потенциал двойного слоя величины  $\alpha/4\pi$ , создающий скачок поля от 1 до  $1-\alpha(X_S)$  на поверхности раздела. Численно решая (9), можно получать фрактальные структуры.

За последние годы в теоретическом плане в ДОО существенных изменений не произошло. Отметим теперь следующие обстоятельства: модель ДОО не выходит за рамки теории марковских процессов, о которой мы говорили выше, тем более что марковские ветвящиеся процессы, в принципе, описывают сложные ветвящиеся структуры; уравнения ДОО (5)–(8) неприменимы к начальной стадии агрегации из-за неопределенности в определении поверхности «одной» или «двух» частиц и т.д. и ее кривизны, а также из-за «сильной» нестационарности начального процесса агрегации; имеются серьезные возражения в отношении граничных условий, не вытекающих непосредственно из физической картины явления.

Таким образом, фрактальные модели, в том числе и ДОО, мало пригодны для описания начальной стадии коррозии. Однако они очень полезны для моделирования многих последующих стадий коррозии металла.

#### *Статистическая модель образования коррозионного пятна*

Наиболее распространенным случаем коррозии металла является его взаимодействие с молекулами кислорода. Очевидно, что это взаимодействие начинается со «слабых» мест поверхности металла или с его дефектами. Мы изложим нашу модель образования коррозионного пятна с позиции статистической физики.

Рассмотрим поверхность металла с числом дефектов  $m$ . Пусть расстояние между дефектами одинаково и равно  $R$ . Опишем вокруг каждого дефекта 0 окружность радиусом  $R$ . Пусть плотность числа частиц в этой окружности равна  $n_0$ , тогда вероятность  $W_0(r)$  того, что ближайшая частица кислорода попадет на расстояние  $r$  от частицы 0, нетрудно получить на основе статистической физики, и она равна

$$W_0(r) = \pi n_0 r^2 \exp[-\pi n_0 r^2]. \quad (10)$$

Вероятность нахождения  $N_0$  частиц кислорода в зоне дефекта 0 радиусом  $r$  равна, очевидно,

$$W_{N_0}(r) = \prod_{k=1}^{N_0} W_k(r) = (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp[-\pi N_0 n_0 r^2]. \quad (11)$$

Вероятность (11) определим, с другой стороны, как отношение числа частиц  $N_0$  в зоне дефекта к общему числу частиц в выделенной окружности —  $Q_0$ :

$$p_0 = \frac{N_0}{Q_0} = (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp[-\pi n_0 r^2]. \quad (12)$$

Для системы из  $m$  дефектов имеем

$$\begin{aligned} p_0 &= (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp[-\pi N_0 n_0 r^2] = \frac{N_0}{Q_0}, \\ p_1 &= (\pi n_1)^{N_1} r^{2N_1} \exp[-\pi N_1 n_1 r^2] = \frac{N_1}{Q_1}, \\ &\dots\dots\dots \\ p_m &= (\pi n_m)^{N_m} r^{2N_m} \exp[-\pi N_m n_m r^2] = \frac{N_m}{Q_m}. \end{aligned} \quad (13)$$

Для всего металла с числом дефектов  $0, 1, 2, \dots, m$  имеем

$$P = \prod_{i=0}^m p_i = \prod_{i=0}^m (\pi n_i)^{N_i} r^{2N_i} \exp[-\pi N_i n_i r^2] = \frac{\prod_{i=0}^m N_i}{\prod_{i=0}^m Q_i}. \quad (14)$$

Система уравнений (13) и (14) представляет собой систему трансцендентных уравнений, решить которую можно только приближенными или численными методами.

В связи с этим можно сделать численную оценку, основываясь на реальной ситуации и уравнении 1 системы (13):

$$\ln N_0 - \ln Q_0 = N_0 \ln(\pi n_0) + 2N_0 \ln r - \pi N_0 n_0 r^2.$$

Соответствующая оценка дает то, что первый член левой части уравнения и первые два члена правой части пренебрежимо малы. В результате получим

$$N_0 = \frac{\ln Q_0}{\pi n_0 r^2}. \quad (15)$$

Учитывая, что  $\pi r^2 = S$  — площади коррозионного пятна и  $n_0 N_0 = \text{const}$ , из (15) имеем:

$$S = \text{const} \cdot \ln Q. \quad (16)$$

Последнее выражение показывает логарифмическую зависимость площади коррозионного пятна от «дефектности» поверхности металла.

*Термодинамическая модель*

Мы рассмотрим, следуя работе [18], 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

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (17)$$

где  $f_i$  — функция распределения;  $k$  — постоянная Больцмана.

Дифференцируя (17) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (h f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (18)$$

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

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (19)$$

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

Тогда (18) примет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left( f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (20)$$

Каноническая функция распределения

$$f_{ij} = \frac{1}{Z} e^{-E_{ij}/kT}, \quad (21)$$

где статистическая сумма

$$Z = e^{-G/kT}, \quad (22)$$

где  $G$  — потенциал (свободная энергия) Гиббса системы термостат + система дефектов.

Положим, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации  $N$  дефектов:

$$e^{-G/kT} = \sum_N h(N), \quad (23)$$

где  $h(N) = \omega(N) \cdot e^{-G/kT}$ ;  $\omega(N)$  — статистический вес. (24)

После громоздких, но простых вычислений можно показать, что функция  $h(N)$  представляет собой распределение Гаусса около равновесного значения  $\bar{N}$  с малой дисперсией, т.е.:

$$h(N) = h(\bar{N}) e^{-\Delta\bar{N}^2/N}. \quad (25)$$

Подставляя (25) в (23), имеем:

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N}) \sum_{\Delta N} e^{-\Delta\bar{N}^2/N}. \quad (26)$$

Для оценки суммы в (26) заменим ее интегралом

$$\sum_{\Delta N} e^{-\Delta\bar{N}^2/N} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/N} dx = \sqrt{\pi N}.$$

Тогда (26) принимает вид

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N}) (\pi N)^{1/2}. \quad (27)$$

Воспользовавшись (24) и взяв логарифм от (27), находим:

$$G/kT = -\ln \omega(\bar{N}) + \frac{G(\bar{N})}{kT} + \frac{1}{2} \ln(\pi N), \quad (28)$$

где  $G(\bar{N})$  — часть общего потенциала Гиббса, связанная с концентрацией дефектов. Из оценки первого логарифмического члена следует:

$$\ln \omega(\bar{N}) = N \ln \left( 1 + \frac{\bar{N}}{N} \right) + \bar{N} \ln \frac{N + \bar{N}}{N}. \quad (29)$$

Аппроксимируя логарифм в первом слагаемом правой части (29) первым членом его разложения в ряд, а второе слагаемое выражая через потенциал Гиббса системы дефектов  $G^f$ , получим:

$$\ln \omega(\bar{N}) = \bar{N} + \bar{N} G^f / kT. \quad (30)$$

Подставляя (30) в (28) и пренебрегая членом  $1/2 \ln(\pi N)$  по сравнению с  $\bar{N}$ , получаем:

$$G = G(\bar{N}) - \bar{N} G^f - \bar{N} kT. \quad (31)$$

Как и выше, считаем, что термодинамический потенциал  $G^f$  зависит от равновесного числа дефектов линейным образом, т.е.

$$G = G^0 + \bar{N} G^f, \quad (32)$$

где  $G^0$  — термодинамический потенциал термостата, находим:

$$G = G^0 - \bar{N} kT. \quad (33)$$

С помощью (33) выражение (22) преобразуется к виду

$$Z = e^{-G^0/kT} e^{\bar{N}}. \quad (34)$$

Подставляя (34) в (20), находим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} P_{ij} e^{G^0/kT} e^{-\bar{N}} e^{-E_i/kT} \left( \frac{E_j - E_i}{kT} \right) \left( 1 - \frac{g_i}{g_j} e^{2 \frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (35)$$

Пренебрегая малыми членами и заменяя в (35) сумму интегралом, получим:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp \left\{ -\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right\}, \quad (36)$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии в диссипативном процессе;  $E_m$  — среднее значение энергии основного состояния дефектов;  $\tau$  — время релаксации.

Для функции отклика  $\Phi$  системы на внешнее поле имеем

$$\Phi = \frac{F}{F + P}, \quad (37)$$

где  $P$  — вероятность диссипативного процесса и определяется (36);  $F$  определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем  $F = 1/\tau_p$ , где  $\tau_p$  — время жизни возбужденного состояния.

С учетом (36) выражение (37) примет вид

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp \left( -\frac{E_m - G^0/N}{kT} \right)}. \quad (38)$$

#### Коррозионная стойкость чистых металлов

Если в качестве функции отклика  $\Phi$  взять площадь коррозионного пятна  $S$ , то после линеаризации (38) получим:

$$S = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot \bar{N} \cdot t, \quad (39)$$

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  $\Delta G_T$ , который является основой термодинамики коррозии и может быть определен через константу химического равновесия  $K_p$  по формуле [19]

$$\Delta G_T^0 = -RT 2,303 \lg K_p. \quad (40)$$

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 [20]:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эВ}}{(r_s / a_0)^2}, \quad (41)$$

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

В соответствии с этой моделью  $r_s$  вычисляется по формуле

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad (42)$$

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;  $\rho_m$  — массовая плотность металла ( $\text{г/см}^3$ ).

Скорость электронов на поверхности Ферми:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s / a_0} \cdot 10^8 \text{ см / с.} \quad (43)$$

Результаты расчета для ряда металлов представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

**Параметры электронов Ферми в некоторых металлах**

Металл	A а.е.м.	Z	$\rho_m$ г/см <sup>3</sup>	n, 10 <sup>22</sup> см <sup>-3</sup>	$r_s$ , 10 <sup>-8</sup> см	$\epsilon_F$ , эВ	$v_F$ , 10 <sup>8</sup> см/с
Li	6,94	1	0,53	4,60	1,63	5,28	1,36
Na	22,99	1	0,97	2,54	1,99	3,54	1,12
K	39,09	1	0,86	1,32	2,47	2,30	0,90
Rb	85,47	1	1,53	1,08	2,65	2,00	0,84
Cs	132,91	1	1,90	0,86	2,85	1,73	0,78
Be	9,01	2	1,85	24,73	0,94	15,85	2,36
Mg	24,31	2	1,74	8,62	1,32	8,00	1,68
Ca	40,08	2	1,54	4,63	1,63	5,27	1,35
Sr	87,62	2	2,60	3,57	1,78	4,43	1,25
Ba	137,34	2	3,5	3,07	1,87	4,01	1,19
Al	26,98	1	2,70	6,03	1,49	6,32	1,49
Ga	69,72	1	5,91	5,10	1,57	5,69	1,41
In	114,82	1	7,31	3,83	1,73	4,68	1,28
Tl	204,37	1	11,85	3,50	1,79	4,38	1,24
Si	28,09	2	2,33	10,0	1,26	8,84	1,76
Ge	72,59	2	5,32	8,83	1,32	8,04	1,68
Sn	118,69	2	7,30	7,41	1,39	7,26	1,60
Pb	207,19	2	11,4	6,63	1,45	6,67	1,53
Cu	63,55	1	8,96	8,49	1,33	7,93	1,67
Ag	107,87	1	10,5	5,86	1,51	6,15	1,47
Au	196,97	1	19,3	5,90	1,50	6,23	1,48
Zn	65,38	2	7,14	13,15	1,15	10,59	1,94
Cd	112,40	2	8,65	9,27	1,29	8,42	1,72
Hg	200,59	2	13,5	8,11	1,35	7,70	1,59
Cr	52,00	1	7,19	8,33	1,34	7,80	1,66
Mo	95,94	1	10,2	6,40	1,46	6,57	1,52
W	183,85	2	19,3	12,64	1,16	10,42	1,92
Mn	54,94	2	7,43	16,30	1,07	12,25	2,08
Tc	98,91	2	11,5	14,00	1,13	10,99	1,96
Re	186,2	2	21,0	13,58	1,14	10,80	1,94
Fe	55,85	2	7,86	16,95	1,05	12,72	2,18
Co	58,93	2	8,9	18,19	1,03	13,22	2,15
Ni	58,71	2	8,9	18,25	1,03	13,22	2,15
Ti	47,90	2	4,51	11,33	1,28	8,53	1,73

Из формулы (39) и таблицы 1 видно, что коррозионная стойкость наименьшая для щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих наименьшую энергию Ферми. Однако в формулу (39) 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 (39) следует сделать замену —  $G^0 = \sigma \cdot S_0$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $S_0$  — удельная поверхность.

Как показано в работе [21], величина поверхностного натяжения металла связана с его температурой плавления соотношением  $\sigma = 10^{-4} T_{пл}$ . По данным работы [22] эти значения приведены в таблице 2.

Температура плавления некоторых чистых металлов [22]

Металл	Тпл., К	Металл	Тпл., К	Металл	Тпл., К	Металл	Тпл., К
Li	452	In	429	Zn	693	Ni	1726
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

Из таблицы 2 следует, что коррозионная стойкость чистых металлов возрастает с ростом температуры плавления. Беря в качестве функции отклика в (39) толщину корродируемого слоя  $h$ , для скорости коррозии ( $v_{кор.} = h/t$ ), которая определяется экспериментально, окончательно получим выражение

$$v_{кор.} = C \cdot \frac{T^2 \lg K_p}{T_{пл.}} \cdot \bar{N}, \quad (44)$$

где постоянная  $C$  включает все постоянные величины из предыдущих формул.

#### Заключение

Несмотря на то, что процесс коррозии представляет собой довольно сложное и многостадийное явление, предложенные в настоящей работе простые модели и формулы могут оказаться полезными как для теоретиков, так и для экспериментаторов.

#### Список литературы

- 1 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.
- 2 Provan J.W., Rodriguez E.S. Development of a Markov description of pitting corrosion. — Corrosion (USA). — 1989. — Vol. 45. — № 3. — P. 178–192.
- 3 Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steel // Corrosion science. — 1988. — Vol. 28. — № 10. — P. 969–986.
- 4 Kondo J. Prediction of fatigue crack initiation life based on pit growth // Corrosion science, 1989. — Vol. 45. — № 1 — P. 7–11.
- 5 Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Химическая коррозия металлов. — Харьков: ХНУ, 2007. — 187 с.
- 6 Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. — М.: Наука, 1972. — 312 с.
- 7 Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 134 с.
- 8 Цинемейстер Г.Дж. // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 1. — Новосибирск: Наука, 1975. — С. 11–16.
- 9 Дынкин Е.Б., Юшкевич А.А. Теоремы и задачи о процессах Маркова. — М.: Наука, 1967. — 426 с.
- 10 Ватанабэ С., Икеда Н. Стохастические дифференциальные уравнения и диффузионные процессы. — М.: Наука, 1986. — 448 с.
- 11 Крылов Н.В. Управляемые процессы диффузионного типа. — М.: Наука, 1977. — 400 с.
- 12 Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. — М.: Мир, 1991. — 240 с.
- 13 Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А. и др. Нестационарное замедление нейтронов. — М.: Наука, 1984. — 264 с.
- 14 Ито К., Маккин Г. Диффузионные процессы и их траектории. — М.: Мир, 1968. — 480 с.
- 15 Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. — М.: Наука, 1985. — 480 с.
- 16 Фатеев М.П. К теории фазовых переходов первого рода многих переменных // ФТТ. — 2002. — Т. 44. — № 12. — С. 2212–2216.
- 17 Сандер Л. // Фракталы в физике. — М.: Мир, 1988. — С. 335–344.
- 18 Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2005. — № 3 (39). — С. 13–15.

- 19 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М.: Изд-во «Альянс», 2006. — 472 с.
- 20 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — Т 1. — М.: Мир, 1979. — 399 с.
- 21 Yurov V.M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. — 2011. — Vol. 8. — № 1 (15). — P. 10–14.
- 22 Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К.Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.

Е.С.Платонова, В.Бучинскас, В.М.Юров

## Металдар тотығу теориясының кейбір сұрақтары

Мақалада марков үдерістерінің негізінде қазіргі тотығулар теорияларының жағдайлары қарастырылған. Жаңа фазалар өсу үдерістерінде фракталды жағдай жасалған және қарастырылған. Металл тотығуы пайда болуы кезінде жаңа фазалар өсуінің сарапшылығының жай статистикалық қалыбы ұсынылған. Таза металдар тотығуының термодинамикалық қалыбы ұсынылып, металл тотығулары жылдамдығын оның негізгі сипаттарымен байланыстырушы формула алынған. Жұмыстың нәтижелері металдарды тотығудан қорғау сұрақтарымен айналысатындардың барлығына пайдалы болмақ.

E.S.Platonova, V.Buchinskaskas, V.M.Yurov

## On the theory of metal corrosion

This article examines the current state of the theory of corrosion on the basis of Markov processes. Reviewed and fractal approach in the growth of the new phase. A simple statistical model for estimating the growth of the new phase that occurs when metal corrosion. A thermodynamic model of corrosion of pure metals. We obtain a formula that relates the rate of corrosion of the metal and its basic properties. The results can be useful to all those involved in the protection of metals from corrosion.

### References

- 1 Strutt I.E., Nicholls and Barbier B. *Corrosion science*, 1985, 25, 5, p. 305–316.
- 2 Provan J.W., Rodriguez E.S. *Corrosion (USA)*, 1989, 45, 3, p. 178–192.
- 3 Baroux B. *Corrosion science*, 1988, 28, 10, p. 969–986.
- 4 Kondo J. *Corrosion science*, 1989, 45, 1, p. 7–11.
- 5 Azarenkov N.A., Lytovchenko S.V., Nekludov I.M., Stoev P.I. *Corrosion and Protection of Metals. P. 1. Chemical corrosion of metals*, Kharkov: Kharkov National University, 2007, 187 p.
- 6 Skripov V.P. *Metastable liquid*, Moscow: Nauka, 1972, 312 p.
- 7 Kidyarov B.I. *The kinetics of formation of liquid crystal phases*, Novosibirsk: Nauka, 1979, 134 p.
- 8 Tsinemeyster G.Dzh. *The processes of growth of semiconductor crystals and films. P. 1*, Novosibirsk: Nauka, 1975, p. 11–16.
- 9 Dynkin Ye.B., Yushkevich A.A. *Theorems and problems on Markov processes*, Moscow: Nauka, 1967, 426 p.
- 10 Watanabe S., Ikeda H. *Stochastic differential equations and diffusion processes*, Moscow: Nauka, 1986, 448 p.
- 11 Krylov N.V. *Manage the process of diffusion type*, Moscow: Nauka, 1977, 400 p.
- 12 Khakin G. *Information and Self-Organization. Macroscopic Approach to Complex Systems*, Moscow: Mir, 1991, 240 p.
- 13 Isakov A.I., Kazarnovskiy M.V., Medvedev Yu.A. et al. *Non-stationary neutron moderation*, Moscow: Nauka, 1984, 264 p.
- 14 Ito K., McKean G. *Diffusion processes and their trajectory*, Moscow: Mir, 1968, 480 p.
- 15 Stratonovich R.L. *Nonlinear nonequilibrium thermodynamics*, Moscow: Nauka, 1985, 480 p.
- 16 Fateev M.P. *Solid State Physics*, 2002, 44, 12, p. 2212–2216.
- 17 Sander L. *Fractals in physics*, Moscow: Mir, 1988, p. 335–344.
- 18 Yurov V.M. *Vestnik KarGU*, Physics, 2005, 3 (39), p. 13–15.
- 19 Zhuk N.P. *Course in the theory of corrosion and protection of metals*, Moscow: Publishing House of the Alliance, 2006, 472 p.
- 20 Ashcroft N., Mermin N. *Solid State Physics*, 1, Moscow: Mir, 1979, 399 p.
- 21 Yurov V.M. *Eurasian Physical Technical journal*, 2011, 8, 1 (15), p. 10–14.
- 22 *Tables of physical quantities. Directory*, edit. Academician I.K.Kikoin, Moscow: Atomizdat, 1976, 1008 p.