УДК 544.33; 544.34

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИОННОГО ПЯТНА НА МЕТАЛЛЕ

[1]Платонова Е.С., [2]Бучинскас В., [3]Юров В.М.

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

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

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

В работе рассмотрена статистическая модель образования коррозионного пятна на металле, когда молекула кислорода оказывается рядом с химически активным атомом поверхности металла с некоторой вероятностью. Рассмотрен случай, когда эта вероятность определяется как отношение числа частиц в зоне химически активного атома к общему числу частиц в выделенной около этого атома окружности определенного радиуса. Показана логарифмическая зависимость площади коррозионного пятна от дефектности поверхности металла. Рассмотрен случай, когда вероятность попадания молекулы кислорода рядом с химически активным атомом металла равна отношению энергии связи молекулы кислорода с атомом металла к общей энергии образования коррозионного пятна. Показана логарифмическая зависимость площади коррозионного пятна от константы химического равновесия окислительного процесса. Полученные в работе формулы содержат экспериментально определяемые величины.

Ключевые слова: коррозия, коррозионное пятно, металл, окисление, дефект

STATISTICAL MODEL OF EDUCATION CORROSION SPOTS ON THE METAL

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

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

[2]Vilnyussky Technical University named after Gediminas, Vilnyuss, e-mail: Vytautas.Bucinskas@vgtu.lt;

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

The paper deals with the statistical model of the formation of corrosion spots on the metal when the oxygen molecule is near the reactive surface of the metal atom with a certain probability. The case, when this probability is defined as the ratio of the number of particles in the reactive zone atoms to the total number of particles in a selected circumferentially around this atom certain radius. Shows the logarithmic dependence of the area of corrosion spots on the metal surface imperfection. The case where the probability of hitting the oxygen molecule near the reactive metal atom is the ratio of the binding energy of the oxygen molecule to the metal atom to the total energy of formation of corrosion spots. Shows the logarithmic dependence of the area of corrosion spots on the chemical equilibrium constant of the oxidation process. Obtained in formulas contain experimentally determined values.

Keywords: corrosion, corrosion spot, metal, oxidation, defect

Вопросам коррозии металлов посвящено огромное количество работ, из которых отметим лишь работы [1, 9–11], в которых приводится обширная библиография. Несмотря на это работы в области теории коррозии продолжают расти с ростом различных типов конструкционных металлических материалов, применяемых в различных областях промышленного производства.

В самом общем случае коррозию металла можно представить как зарождение и рост новой фазы (окисленного металла). 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 [11].

Марковские процессы и кинетика образования зародышей новой фазы

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, которое имеет более простой вид [10].

В частном случае пуассоновского процесса гибели и размножения с конечным числом состояний получается система дифференциальных уравнений [5–6]:

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

Здесь λ_0 – вероятность перехода системы из состояния E_0 в E_1 и т.д.; μ_1 – вероятность перехода из состояния E_1 в E_0 и т.д. Вероятность перехода из E_n в E_{n-1} полагается равной 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 [3]. 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 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 [9]

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

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) имеет важную роль в нестационарной теории замедления нейтронов, 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 [4] и Стратоновича [7]. Решая записанные для процесса Маркова $y(t)$ стохастические уравнения типа Ланжевена, можно находить соответствующие ему нестационарные или стационарные моменты и корреляторы, одновременные или многовременные стохастические уравнения Ито [7]:

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

где $\xi^{(s)}(t)$ – дельта-коррелированные по времени случайные функции, имеют недостатком 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.

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

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 дефектов 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

$$W_0(r) = \pi n_0 r^2 \exp\left[-\pi n_0 r^2\right]. \quad (3)$$

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

$$W_{N_0}(r) = \prod_{k=1}^{N_0} W_k(r) = = (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp\left[-\pi N_0 n_0 r^2\right]. \quad (4)$$

Вероятность (4) определим, с другой стороны, как отношение числа частиц N_0 в зоне дефекта к общему числу частиц в выделенной окружности – Q_0:

$$p_0 = \frac{N_0}{Q_0} = (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp\left[-\pi n_0 r^2\right]. \quad (5)$$

Для системы из m дефектов имеем

$$p_0 = (\pi n_0)^{N_0} r^{2N_0} \exp\left[-\pi N_0 n_0 r^2\right] = \frac{N_0}{Q_0},$$
$$p_1 = (\pi n_1)^{N_1} r^{2N_1} \exp\left[-\pi N_1 n_1 r^2\right] = \frac{N_1}{Q_1}, \quad (6)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$p_m = (\pi n_m)^{N_m} r^{2N_m} \exp\left[-\pi N_m n_m r^2\right] = \frac{N_m}{Q_m}.$$

Для всего металла с числом дефектов 0, 1, 2, …, m имеем

$$P = \prod_{i=0}^{m} p_i = \prod_{i=0}^{m} (\pi n_i)^{N_i} r^{2N_i} \exp\left[-\pi N_i n_i r^2\right] = = \frac{\prod_{i=0}^{m} N_i}{\prod_{i=0}^{m} Q_i}. \quad (7)$$

Система уравнений (6) и (7) 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 (6):

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

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

$$N_0 = \frac{\ln Q_0}{\pi n_0 r^2}. \quad (8)$$

Учитывая, что $\pi r^2 = S$ – площади коррозионного пятна и $n_0 N_0 = \text{const}$, из (8) имеем

$$S = \cos t \cdot \ln Q. \quad (9)$$

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

Учет энергии коррозионного процесса

Вероятность (4) можно определить, с другой стороны, и как отношение энергии связи молекулы кислорода E_0 с атомом металла к общей энергии образования коррозионного пятна $E_{\text{общ.}}$ Учитывая, что [1]

$$E_{\text{общ}} = \Delta G_T^0 = -RT\,2{,}303 \lg K_p, \quad (10)$$

где K_p – константа химического равновесия, проводя, аналогичные приведенным выше вычисления, для площади коррозионного пятна, получим

$$S = \cos t \cdot \ln K_p. \quad (11)$$

Заключение

Несмотря на простоту формул (9) и (11) 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. Ватанабэ С., Икеда Н. Стохастические дифференциальные уравнения и диффузионные процессы. – М.: Наука, 1986. – 448 с.

3. Дынкин Е.Б., Юшкевич А.А. Теоремы и задачи о процессах Маркова. – М.: Наука, 1967. – 426 с.

4. Ито К., Маккин Г. Диффузионные процессы и их траектории. – М.: Мир, 1968. – 480 с.

5. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.

6. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Наука, 1972. – 312 с.

7. Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. – М.: Наука, 1985. – 480 с.

8. Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steel // Corrosion science. – 1988. – Vol. 28, № 10. – P. 969–986.

9. Kondo J. Prediction of fatigue crack initiation life based on pit growth // Corrosion science. – l989. – Vol. 45, № 1 – P. 7–11.

10. Provan J.W., Rodriguez E.S. Development of a Markov description of pitting corrosion. – Corrosion (USA). – 1989. – Vol. 45, № 3. – P. 178 – 192.

11. Strutt I.E., Nicholls and Barbier B. The prediction of corrosion by statistical analysis of corrosion profiles // Corrosion science. – 1985. – Vol. 25, № 5. – P. 305–3l6.

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. Vatanabje S., Ikeda N. Stohasticheskie differencialnye uravnenija i diffuzionnye processy. M.: Nauka, 1986. 448 p.

3. Dynkin E.B., Jushkevich A.A. Teoremy i zadachi o processah Markova. M.: Nauka, 1967. 426 p.

4. Ito K., Makkin G. Diffuzionnye processy i ih traektorii. M.: Mir, 1968. 480 p.

5. Kidjarov B.I. Kinetika obrazovanija kristallov iz zhidkoj fazy. Novosibirsk: Nauka, 1979. 134 p.

6. Skripov V.P. Metastabilnaja zhidkost. M.: Nauka, 1972. 312 p.

7. Stratonovich R.L. Nelinejnaja neravnovesnaja termodinamika. M.: Nauka, 1985. 480 p.

8. Baroux B. The kinetics of pit generation on stainless steel // Corrosion science. 1988. Vol. 28, no. 10. pp. 969–986.

9. Kondo J. Prediction of fatigue crack initiation life based on pit growth // Corrosion science. l989. Vol. 45, no. 1 pp. 7–11.

10. Provan J.W., Rodriguez E.S. Development of a Markov description of pitting corrosion. Corrosion (USA). 1989. Vol. 45, no. 3. pp. 178 192.

11. 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. 305–3l6.

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 10.04.2015.