

05

Распределение пятен питтинговой коррозии на поверхности металлов

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, Г.И. Морозов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Victor.Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2002 г.

Изучены распределения по размерам пятен коррозии на поверхности нержавеющих сталей, образовавшихся в 3%-ном растворе NaCl. Найдено, что распределения термодинамически оптимизированы и описываются выражением Гиббса для канонического распределения термодинамической вероятности флуктуаций энергии. Предложены объяснения распространенности „питтинга“ и широкой вариации пятен по размерам.

Одним из наиболее широко распространенных видов коррозии металлов является локальная коррозия („питтинг“), когда ее скорость в локальных участках значительно выше, чем на остальной поверхности [1–3]. Обычно полагают, что питтинг обусловлен существованием локальных мест в поверхностном слое металла, которые более активны, чем окружение, и корродируют в первую очередь. Размеры пятен коррозии варьируют в пределах 1–2 порядков. Однако причины распространенности „питтинга“ и широкой вариации размеров пятен не известны.

В настоящей работе распределения по размерам пятен коррозии на поверхности сталей описаны выражением Гиббса для флуктуаций энергии и предложено объяснение распространенности „питтинга“ и широкой вариации размеров пятен за счет стремления конфигурационной энтропии к максимуму.

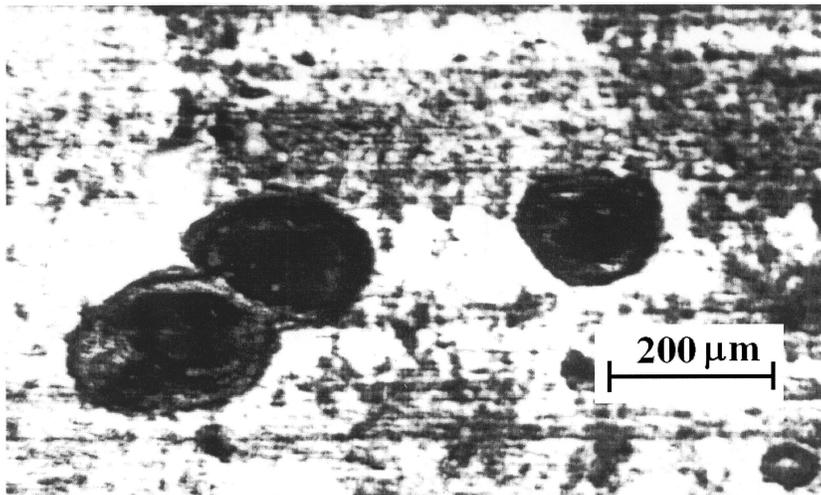


Рис. 1. Пятна коррозии на поверхности низкоуглеродистой стали.

Пластины различных низкоуглеродистых сталей (содержание углерода — 0.12%, никеля — 9%, хрома — изменялось от 8 до 18%) толщиной 3 mm прокатывали до $\approx 200 \mu\text{m}$, затем из них вырезали образцы в виде полосок 20 mm и длиной 100 mm. Чтобы снять внутренние напряжения, образцы отжигали при температуре 450°C в течение 3 h в атмосфере воздуха. Затем их выдерживали в течение нескольких месяцев при различных нагрузках и температурах в 3%-ном растворе NaCl в воде. Глубину и средний размер пятен коррозии в плоскости поверхности определяли при помощи оптического микроскопа Neophot 32 (Karl Zeiss, Jena).

После выдержки в коррозионной среде на поверхности сталей образовались пятна коррозии (рис. 1). Их форма похожа на конус с весьма шероховатыми стенками, вершина которого входит внутрь образца. Глубина дефектов варьируется от 2 до $\approx 70 \mu\text{m}$, а линейный размер в плоскости поверхности от ≈ 20 до $\approx 500 \mu\text{m}$.

Для количественной обработки (см. ниже) дефекты аппроксимировали круглыми конусами и вычисляли площадь их боковой поверхности S . Оказалось, что полученные распределения дефектов по их размерам

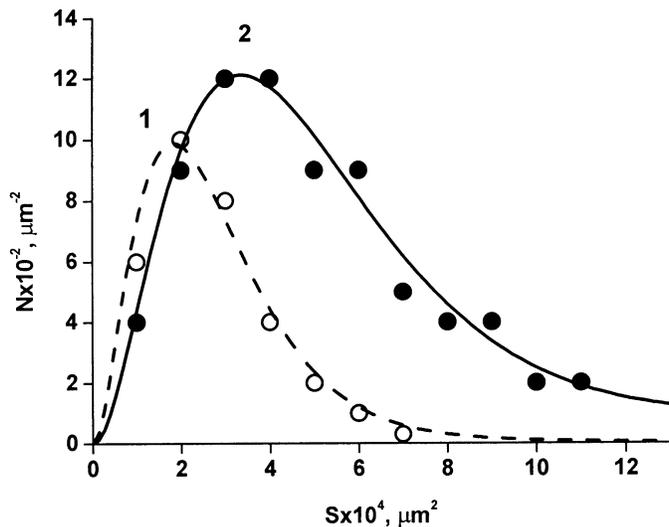


Рис. 2. Распределение пятен коррозии по размерам на поверхности низкоуглеродистой стали после пребывания в коррозионной среде в течение 400 h. 1 — ненагруженный образец; 2 — образец под растягивающим напряжением 13 МПа. Сплошная и пунктирные линии — аппроксимация распределения при помощи выражения (3).

$n(S)$ (рис. 2) имеют максимум около $(2-4) \cdot 10^4 \mu\text{m}$ и асимметричны в сторону больших размеров. Воздействие растягивающего напряжения и увеличение температуры раствора приводит к увеличению асимметрии распределения (рис. 2).

В основу описания экспериментальных распределений по размерам положено выражение для канонического распределения термодинамической вероятности флуктуаций энергии E при постоянном объеме, предложенное Гиббсом в [4]. В современных обозначениях оно имеет вид [5]:

$$f(E) = \beta \frac{(\beta E)^{m-1}}{\Gamma(m)} \exp(-\beta E), \quad (1)$$

где m — число степеней свободы, а $\beta \equiv 1/k_B T$. Распределение (1) термодинамически оптимизировано, т.е. конфигурационная энтропия си-

стемы максимальна [5]. Так как энергия образования дефекта $E = \Delta U_0 S$ пропорциональна площади его боковой поверхности, и они растут в трех направлениях ($m = 3$), выражение (1) было переписано в виде:

$$n(S) = n_0 S^2 \exp(-\beta S \Delta U_0). \quad (2)$$

Здесь $n(S)$ — концентрация дефектов с площадью боковой поверхности S , ΔU_0 — энергия образования единицы поверхности дефекта, $n_0 \equiv C_a \beta \frac{(\Delta U_0)^2}{2}$, C_a — нормировочная постоянная. Ранее было обнаружено, что это выражение описывает экспериментальные распределения по размерам нанодефектов на поверхностях нагруженных фольг металлов (меди, золота и молибдена [6,7]), надмолекулярных образований на поверхности стеклообразного полиметилметакрилата [8], грибов, дрожжей и бактерий [9]. На этом основании был сделан вывод, что распределения указанных объектов по размерам термодинамически оптимизированы, т. е. конфигурационная энтропия, определяющая разброс объектов по размерам, имеет максимальное значение.

Детальные исследования [6,7] показали, что для более точного описания экспериментальных распределений по размерам этих объектов необходимо использовать сумму выражений (2):

$$n(S) = \sum_{i=1}^n n_{0i} S_i^2 \exp(-\beta S_i \Delta U_{0i}), \quad (3)$$

где n_{0i} и ΔU_{0i} — нормировочная постоянная и энергия образования i -го объекта. Такое описание подразумевает, что совокупность нанодефектов состоит из нескольких статистических термодинамических ансамблей с различными собственными энергиями ΔU_{0i} . Анализ распределений пятен коррозии по размерам показал, что они также могут быть описаны выражением (3) (рис. 2). Следовательно, пятна коррозии также образуют ряд статистических ансамблей.

Равновесная концентрация пятен x_c определяется из условия, что их численная энтропия максимальна и составляет $x_c \approx e^{-3} = 0.05$, а отношение равновесных концентраций в соседних статистических ансамблях в состоянии равновесия должно быть равно $\approx 1/27$ [6]. Измеренные значения общей концентрации x_c были, как правило, меньше 0.05, а их отношения в соседних ансамблях варьировали от 0.001 до 25 для разных металлов. Несмотря на отсутствие численного равновесия,

форма распределения пятен коррозии по размерам описывается выражением (3) и, следовательно, термодинамически оптимизирована. Таким образом, даже в неравновесных условиях „питтинг“ термодинамически предпочтительнее равномерной коррозии. По-видимому, по этой причине такой тип коррозии встречается наиболее часто. Одновременно стремление конфигурационной энтропии к максимуму обуславливает широкую вариацию размеров пятен коррозии.

Оказалось, что энергии формирования пятен коррозии и их средние размеры в соседних ансамблях отличаются в три раза. Так, для ненагруженного образца значения энергии формирования ансамблей пятен коррозии на поверхности всех исследованных сталей совпали: $\Delta U_{01} \approx 4.3$, $\Delta U_{02} \approx 1.4$ и $\Delta U_{03} \approx 0.05 \text{ kJ/mole}\mu\text{m}^2$. Средний размер пятен в первом ансамбле — $\langle S_1 \rangle \approx 33$, во втором — $\langle S_2 \rangle \approx 100$ и в третьем — $\langle S_3 \rangle \approx 300 \mu\text{m}^2$. Видно, что энергия образования и средний размер „пятен“ в соседних ансамблях различается в 3 раза. В работах [6,7] было найдено, что отношение средних размеров и энергий формирования ансамблей из нанодфектов на поверхности нагруженных металлов также равно 3.

Под влиянием растягивающего напряжения энергии образования пятен уменьшаются. Так, например, под напряжением 13 МПа значение ΔU_{01} уменьшилось с 4.3 до $\approx 1.8 \text{ kJ/mole}\mu\text{m}^2$.

Таким образом, установлено, что пятна коррозии на поверхности сталей образуют ряд статистических ансамблей. Распределение пятен по размерам термодинамически оптимизировано и описывается выражением для канонического распределения термодинамической вероятности.

Работа поддержана Министерством образования РФ, грант № Е00–4.0–21.

Список литературы

- [1] *Ulig H.H., Revie R.W.* Corrosion and Corrosion Control. An introduction to Corrosion Science and Engineering. 3th Ed. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1985. 456 p.
- [2] *Андронов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1984. 518 с.
- [3] *Цикерман Л.Я.* Долгосрочный прогноз опасности грунтовой коррозии металлов. М.: Недра, 1966. 175 с.

- [4] *Gibbs J.W.* Elementary Principles in Statistical Mechanics. Yale Univ. Press, New Haven, CT, 1902. 232 p.
- [5] *Lavenda B.L.* Statistical Physics. A Probabilistic Approach. J. Wiley & Sons, Inc. N.Y., 1991. 432 p.
- [6] *Килиан Х.Г., Веттегрень В.И., Светлов В.Н.* // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 11. С. 2024–2028.
- [7] *Килиан Х.Г., Веттегрень В.И., Светлов В.Н.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 11. С. 2107–2111.
- [8] *Kilian H.G., Metzler R., Zink B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. N 12. P. 8697–8715.
- [9] *Kilian H.G., Vettegren V.I., Koepf M.* // Progr. Colloid Polymer Sci. 2001. V. 117. P. 172–181.