

УДК 669.018.8

DOI: 10.30987/article_5c0f808a003d83.60526858

А.Ю. Базаркин, Е.А. Самойлова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Обобщены данные, полученные в ходе анализа влияния электронной структуры металлов и сплавов на процесс электрохимической коррозии.

Установлено, что важнейшей характеристикой электронного энергетического состояния металлов является работа выхода электрона, а электронная структура относится к решающим факторам, влияющим на кинетику коррозионных процес-

сов, особенно в случае электрохимической коррозии.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, пищевая промышленность, технологическое оборудование, сельскохозяйственная продукция, металловедение, электронная структура металлов, электрохимическая коррозия.

A.Yu. Bazarkin, E.A. Samoilova

INVESTIGATION OF METAL AND ALLOY ELECTRONIC STRUCTURE IMPACT UPON ELECTROCHEMICAL CORROSION

The purpose of the investigation mentioned above is a generalization of data obtained in the course of the analysis of metal and alloy electronic structure impact upon an electrochemical corrosion process.

The application of mathematical statistics methods allowed defining a quantitative correlation between a metal electronic structure impact and a composition impact, electrolyte concentration and temperature upon a thermo-dynamic potentiality of electrochemical corrosion upon metals position in an electro-

chemical sequence of stresses. It is established that the most significant characteristic of an electronic energy state of metals is a work of an electron output, and an electronic structure belongs to determinants affecting kinetics of corrosion processes, particularly in case of electrochemical corrosion.

Key words: corrosion resistance, food industry, manufacturing equipment, agricultural produce, metal science, metal electronic structure, electrochemical corrosion.

Проблема коррозии и защиты металлов остро стоит во многих отраслях промышленности. В качестве примера можно привести тот факт, что в настоящее время металлический фонд нашей планеты в виде машин, оборудования и сооружений составляет 6 млрд т. Это всего лишь 30 % от произведенного за три тысячелетия металла - в связи с процессами коррозии.

Коррозия металлических конструкций и металлической упаковки в подавляющем большинстве агрессивных сред пищевых производств на предприятиях агропромышленного комплекса носит электрохимический характер. При этом процесс разрушения металла в средах различных электролитов сопровождается возникновением электрического тока.

Электролитами являются применяемые в хлебопекарном производстве жидкие дрожжи и заторы, ржаные закваски и тесто из пшеничной муки, в которых нака-

пливаются в значительных количествах продукты брожения, вызываемого жизнедеятельностью дрожжей и кислотообразующих бактерий. К числу таких продуктов относятся этиловый спирт, углекислый газ, молочная, уксусная, пропионовая, янтарная, яблочная, винная, лимонная, муравьиная, щавелевая, пировиноградная и другие органические кислоты, альдегиды и сложные эфиры. Для производства витаминов применяются этиловый спирт, серная, азотная, соляная, уксусная, монохлоруксусная, молочная и пропионовая кислоты, дихлорэтан, хлоргидрат пиридоксина, хлороформ, гипохлорит натрия, пятихлористый фосфор, жидкий хлор, ацетон, бензол, пиридин, перманганат калия, едкий натр и петролейный эфир [1]. Также к электролитам относят консервные среды, которыми являются томат-паста, яблочный мусс, кислые и сладкие вишневые продукты, груши, фруктовые компоты, зеленый

горошек, овощные смеси, чечевица с копченым мясом, спагетти с томатным соусом, морковное пюре, свинина, охотничьи и ливерные колбасы, рыба в соусе, мясные продукты, образующие с водной фазой антоцианы, сахар, синильную кислоту, серосодержащие аминокислоты, жир, аминокислоты, клеящие вещества и триметиламинооксид [2].

При электрохимической коррозии, при работе микрокоррозионного гальванического элемента, одновременно протекают два электродных процесса: анодный и катодный. Суждение о степени термодинамической нестабильности различных металлов в растворах электролитов, т.е. суждение о возможности протекания электрохимической коррозии металла, может быть приближенно сделано по величине стандартного электродного потенциала E_H^O металлов [3].

Для характеристики электронной структуры металлов можно использовать работу выхода электрона $\phi_{вых}$, которая определяется минимальной энергией, необходимой для перемещения электрона с поверхности Ферми в твердом теле в точку пространства, где электрическое поле практически равно нулю. Несмотря на сильную зависимость работы выхода электрона от состояния поверхности, принципиально определяющей является электронная структура твердого тела, а работа выхода электрона связана со свойствами, характеризующими термодинамическую стабильность кристаллических структур и энергию межатомного взаимодействия в них [4].

Учитывая, что металлы, входящие в электрохимический ряд напряжений, отличаются друг от друга по электронной структуре энергией Ферми, представляется целесообразным установить корреляцию между работой выхода электрона и стандартным электродным потенциалом методами математической статистики.

Сопоставление значений стандартных электродных потенциалов и работы выхода электрона для девяти (*Ag, Cu, Bi, Sn, Fe, Zn, Mg, Li, Na*) металлов показало, что между ними существует взаимосвязь,

близкая к линейной, хотя в исследовании отсутствовал расчет статистических критериев [5]. Впоследствии результаты подобных исследований для 57 металлов [6] позволили установить корреляцию между работой выхода электрона и стандартными электродными потенциалами, однако при этом не были использованы методы математической статистики. В дальнейшем были рассчитаны в рамках экспоненциальной модели коэффициенты регрессионного уравнения взаимосвязи между работой выхода электрона и стандартными электродными потенциалами для 36 металлов, но, к сожалению, без вычисления критериев статистической значимости [7]. Установленной линейной взаимосвязи между работой выхода электрона и стандартными электродными потенциалами для 70 металлов соответствовало высокое значение коэффициента парной корреляции Пирсона, однако без вычисления других статистических критериев [8].

Выдвинутое предположение о том, что работа выхода электрона влияет на кинетику электрохимических процессов [5], нашло свое развитие и подтверждение в изучении взаимосвязи работы выхода электрона с разнообразными физико-химическими свойствами металлов (в том числе со стандартными электродными потенциалами) [9]. В данных исследованиях установлено, что важнейшей характеристикой электронного энергетического состояния металлов является работа выхода электрона, а электронная структура относится к решающим факторам, влияющим на кинетику коррозионных процессов, особенно в случае электрохимической коррозии, так как окислительно-восстановительные процессы значительно определяются электронными переходами в этих системах [9].

Для фундаментального исследования корреляции между работой выхода электрона и стандартными электродными потенциалами следует провести обоснование данных характеристик электронной структуры металлов и термодинамической возможности протекания электрохимической коррозии металлов. Необходимо установить взаимосвязь между значениями рабо-

ты выхода электрона $\varphi_{вых}$ металлов и их стандартными электродными потенциалами E_H^0 , определить вид уравнения регрессии с вычислением коэффициента корреляции и сделать выводы о том, какая физическая величина обуславливает ряд стандартных электродных потенциалов и электрохимический ряд напряжений металлов. Применение методов математической статистики позволит установить количественное соотношение между влиянием электронной структуры металлов и влиянием состава, концентрации и температуры электролита на термодинамическую возможность электрохимической коррозии, на положение металлов в электрохимическом ряду напряжений.

Для исследования влияния электронной структуры твердых растворов на скорость электрохимической коррозии необходимо рассмотреть ряд принципиальных моментов, взаимосвязанных с достоверностью полученных результатов, поскольку речь идет об объектах размерами порядка 1 нм, т.е. о микромире.

Во-первых, рассчитанные характеристики электронной структуры твердых растворов должны быть определенным образом связаны с параметрами электронного строения атомов растворенного вещества и металла-растворителя. Для твердых растворов *Mn*, *Co* и *Ni* в *Fe* было установлено [10], что существует с высокой степенью статистической значимости линейная взаимосвязь между параметрами осцилляций электронной плотности вокруг примесей замещения *Mn*, *Co*, *Ni* и разностью атомных номеров ΔZ легирующих элементов и железа (-1; +1, +2) в таблице Менделеева. Для фазовых сдвигов η_0^F , η_1^F , η_c^F рассеяния *s*-, *p*- и *d*-электронов и волновых векторов K_F на поверхности Ферми были найдены регрессионные уравнения с ΔZ , имеющие коэффициенты парной корреляции Пирсона от 0,985 до 0,9995 [10]. Полученные закономерности могут позволить в дальнейшем предсказать электронное строение других твердых растворов на основе переходных металлов, вычислить параметры осцилляций электронной плотности, определить радиальное распределе-

ние примесных сдвигов сверхтонких магнитных полей и рассчитать удельное остаточное электросопротивление. В соответствии с этим необходимо установить взаимосвязь параметров осцилляций электронной плотности вокруг примесей в твердых растворах на основе железа с электронными конфигурациями примесных элементов с вычислением коэффициентов парной корреляции Пирсона для подтверждения статистической значимости результатов расчетов.

Во-вторых, проблемным вопросом теоретического рассмотрения электронной структуры твердых растворов является учет локальной деформации кристаллической решетки вокруг примесных атомов. В твердых растворах замещения на основе железа экранировка избыточного заряда примеси замещения и перераспределение электронной плотности приводят к локальным смещениям атомов железа, стремящихся занять более энергетически выгодные положения в твердом растворе замещения [11]. Атом примеси вызывает вокруг себя поле локальных смещений атомов железа, обуславливающих новые радиусы координационных сфер по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Поэтому представляет интерес сравнить значения амплитуд и фаз осцилляций электронной плотности и потенциальной энергии электронов в твердых растворах на основе железа с идеальной и деформированной кристаллической решеткой. Критериальным признаком сравнения будут вычисленные коэффициенты парной корреляции Пирсона между рассчитанными теоретически и экспериментальными значениями концентрации твердых растворов, соответствующих на диаграммах состояния двойных сплавов «*Fe* - примесь замещения» квазиметаллам.

В-третьих, модель электронной структуры твердых растворов должна давать правильное толкование правила $m/8$ Таммана. По данному правилу скорость электрохимической коррозии твердых растворов изменяется скачкообразно по мере добавления количества, кратного $m/8$ атомной доли, более благородного металла (m - целое число) [12]. Механизм появле-

ния таких порогов коррозионной стойкости связывают с возможностью блокирования корродирующего металла атомами более благородного металла. Следует установить ту роль, которую играет электронная структура твердых растворов в объяснении правила Таммана с позиций влияния работы выхода электрона, как важнейшей характеристики электронной структуры, связанной с энергией Ферми, на скорость электрохимической коррозии с водородной поляризацией.

И наконец, четвертая задача, касающаяся квазиметалла. Его наличие на диаграммах состояния «Fe - примесь замещения» [13] было сопоставлено с концентрациями примеси замещения, соответствующими

$$F_{n.в.} = b \left(-\frac{\alpha_3 \Delta Z}{\pi} \frac{\cos(2K_F r + \varphi)}{r^3} - \frac{2\alpha_3 \Delta Z^* \sin(2K_F r + \varphi)}{\pi K_F 2^4} \right),$$

где b - коэффициент пропорциональности; ΔZ и ΔZ^* - разности эффективных и добавочных эффективных зарядов атомов примеси замещения и металла-основы; α_3 и φ - амплитуда и фаза электронной зарядовой плотности; K_F - волновой вектор электронов проводимости на поверхности Ферми; r - расстояние в пространстве.

При нулевых значениях α_i свободная энергия $F_{n.в.} = 0$, что, с одной стороны, соответствует изменению типа ближнего порядка, а с другой - состоянию сплава вблизи структурного фазового перехода. Используя соотношение между концентрацией C примеси и расстоянием r , а именно $r = C^{-1/3}$, можно перейти от радиальной к концентрационной зависимости свободной энергии парного взаимодействия $F_{n.в.}$ в системах «железо - примесь замещения» и найти концентрации примеси, соответствующие нулевым значениям $F_{n.в.}$ [17]. Так, для систем Fe-Cr и Fe-Ni установлено, что $C_{Cr}^{теор} = 24$ ат.% соответствует $C_{Cr}^{эксн.} = 21$ ат.%, а $C_{Ni}^{теор} = 44$ ат.% соответствует $C_{Ni}^{эксн.} = 50$ ат.%. В этих исследованиях отсутствовало обоснование появления квазиметалла в сплаве как структурного фазового перехода и не был проведен расчет радиальной и концентрационной зависимости потенциальной энергии электронов

щими нулевым значениям свободной энергии Гельмгольца $F_{n.в.}$ для i -й пары атомов [14]:

$$F_{n.в.} = -k_B T \ln(1 + (\alpha_i X_A(X_B))),$$

где k_B - константа Больцмана; T - абсолютная температура, K; α_i - коэффициенты ближнего порядка [15]; X_A и X_B - атомные доли компонентов А и В.

Для улучшения приближения парного взаимодействия можно использовать осциллирующие дальнедействующие потенциалы межатомного взаимодействия. В этом случае свободная энергия $F_{n.в.}$, пропорциональная энергии парного взаимодействия $E_{n.в.}$ [16], имеет следующий вид [17]:

проводимости, оказывающей решающее влияние на термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии.

Обобщая перспективные направления решения поставленных выше 4 задач, можно установить, что необходимо провести следующие исследования:

- выполнить квантово-механический расчет параметров осцилляций электронной плотности и потенциальной энергии электронов вокруг примесей в твердых растворах на основе железа, а также установить взаимосвязь между параметрами осцилляций и электронными конфигурациями атомов примесных элементов и между скоростью электрохимической коррозии с водородной поляризацией, соответствующей пищевым средам, переходных 3d-, 4d-, 5d-металлов, меди и работой выхода электрона в виде математической функции с графической интерпретацией установленных закономерностей и сопоставить их с экспериментальным правилом $m/8$ Таммана;

- обосновать вид и концентрацию химических элементов в составе наноквазиметаллов на основе железа, обеспечивающих максимально высокую коррозионную стойкость деталей из углеродистых сталей в пищевых средах, а также обосновать вид пространственных концентраци-

онных профилей распределения химических элементов поверхностных твердых растворов в результате проведения квантово-механических расчетов изменения потенциальной энергии электронов в твердых растворах замещения на основе железа в зависимости от расстояния в кристаллической решетке и от концентрации при-

месных атомов и в результате анализа характера распределения примесных атомов замещения в зависимости от расстояния и изучения диаграмм состояния двойных сплавов на основе железа с неограниченной растворимостью компонентов и наличием квазиметаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чавчанидзе, А.Ш. Коррозия и защита металлов в пищевых средах: учеб. пособие / А.Ш. Чавчанидзе, Н.Б. Панова. - М.: ИК МГУПП, 2004. - 244 с.
2. Андрэ, В. Коррозия металлической пищевой тары / В. Андрэ // Производство и применение металлической тары: справ. пособие / В.Г. Ларионов [и др.]; под ред. Я.Ю. Локшина. - М.: Пищевая промышленность, 1980. - С. 187-206.
3. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металлургия, 1986. - 359 с.
4. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник / В.С. Фоменко. - Киев: Наукова думка, 1981. - 340 с.
5. Langmuir, I. The relation between contact potentials and electrochemical action / I. Langmuir // Transactions of the American Electrochemical Society. - 1916. - Vol. 29. - P. 125-182.
6. Michaelson, H.B. Work Functions of the Elements / H.B. Michaelson // Journal of Applied Physics. - 1950. - Vol. 21. - P. 536-538.
7. Васенин, Р.М. О возможности вычисления потенциалов нулевого заряда / Р.М. Васенин // Журнал физической химии. - 1953. - Т. XXVII. - Вып. 6. - С. 878-888.
8. Чавчанидзе, А.Ш. Взаимосвязь между энергией Ферми электронов и стандартным электродным потенциалом металлов / А.Ш. Чавчанидзе // Известия вузов. Черная металлургия. - 1996. - № 1. - С. 43-45.
9. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. - М.: Интернет Инжиниринг, 2002. - 526 с.
10. Чавчанидзе, А.Ш. Осцилляции электронной плотности в твердых растворах и расположение примесей в таблице Менделеева / А.Ш. Чавчанидзе // Известия вузов. Черная металлургия. - 1998. - № 5. - С. 77.
11. Чавчанидзе, А.Ш. Электронная структура и локальная деформация в твердых растворах замещения на основе железа / А.Ш. Чавчанидзе, Я.В. Иванов // Известия вузов. Черная металлургия. - 2006. - № 9. - С. 45-52.
12. Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии / А.П. Жуков, А.И. Малахов. - М.: Высш. шк., 1991. - 168 с.
13. Kubashewski, O. Iron-binary phase diagrams / O. Kubashewski. - Berlin: Springer-Verlag, 1982. - 185 p.
14. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. - М.: Мир, 1971. - 503 с.
15. Попов, Л.Е. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов / Л.Е. Попов, Н.А. Конева, Н.В. Терешко. - М.: Металлургия, 1979. - 256 с.
16. Kubashewski, O. Thermodynamic stability of metallic phases / O. Kubashewski // Phase stability in metals and alloys. - New York, 1967. - P. 63-83.
17. Чавчанидзе, А.Ш. Электронная структура и физико-химические свойства твердых растворов на основе железа / А.Ш. Чавчанидзе. - М.: ИК МГУПП, 2003. - 152 с.
1. Chavchanidze, A.Sh. *Corrosion and Metal Protection in Food Environment*: manual / A.Sh. Chavchanidze, N.B. Panova. - М.: ИК MSIFI, 2004. - pp. 244.
2. Andre, V. Corrosion of metal food package / V. Andre // *Metal Package Production and Use*: reference book / V.G. Larionov [et al.]; under the editorship of Ya.Yu. Lokshin. - М.: Food Industry, 1980. - pp. 187 - 206.
3. Tomashov, N.D. *Theory of Corrosion and Corrosion-Resistant Structural Alloys* / N.D. Tomashov, G.P. Chernova. - М.: Metallurgy, 1986. - pp. 359.
4. Fomenko, V.S. *Material Emission Properties*: reference book / V.S. Fomenko. - Киев: Scientific Idea, 1981, - pp. 340.
5. Langmuir, I. The relation between contact potentials and electrochemical action / I. Langmuir // Transactions of the American Electrochemical Society. - 1916. - Vol. 29. - P. 125-182.
6. Michaelson, H.B. Work Functions of the Elements / H.B. Michaelson // Journal of Applied Physics. - 1950. - Vol. 21. - P. 536-538.
7. Vasenin, R.M. On possibility of zero charge potential computation / R.M. Vasenin // *Journal of Physical Chemistry*. - 1953. - Vol. XXVII. - Issue 6. - pp. 878-888.
8. Chavchanidze, A.Sh. Correlation between Fermi energy of electrons and standard electrode potential of metals / A.Sh. Chavchanidze // *College Transactions*

- tions. *Ferrous Metallurgy*. – 1996. – No.1. – pp. 43-45.
9. Ibragimov, H.I. Electron output work in physical-chemical investigations / H.I. Ibragimov, V.A. Korolkov. – M.: *Intermet Engineering*, 2002. – pp. 526.
10. Chavchanidze, A.Sh. Electronic density oscillation in solid solutions and admixture location in Mendeleev's table / A.Sh. Chavchanidze // *College Transactions. Ferrous Metallurgy*. 1998. – No.5. – pp. 77.
11. Chavchanidze, A.Sh. Electronic structure and local deformation in solid solutions of substitution based on iron / A.Sh. Chavchanidze, Ya.V. Ivanov // *College Transactions. Ferrous Metallurgy*. – 2006. – No.9. – pp. 45-52.
12. Zhukov, A.P. *Fundamentals of Metal Science and Theory of Corrosion* / A.P. Zhukov, A.I. Malakhov. – M.: Higher School, 1991. – pp. 168.
13. Kubashewski, O. Iron-binary phase diagrams / O. Kubashewski. – Berlin: Springer-Verlag, 1982. – 185 p.
14. Schultze, G. *Metal Physics* / G.Schultze. – M.: Mir, 1971. – pp. 503.
15. Popov, L.E. *Ordered Alloy Deformation Strengthening* / L.E. Popov, N.A. Koneva, N.V. Tereshko. – M.: Metallurgy, 1979. – pp. 256.
16. Kubashewski, O. Thermodynamic stability of metallic phases / O. Kubashewski // *Phase stability in metals and alloys*. – New York, 1967. – P. 63-83.
17. Chavchanidze, A.Sh. *Electronic Structure and Physical-Chemical Properties of Solid Solutions Based on Iron* / A.Sh. Chavchanidze. M.: IK MSUC, 2003. – pp. 152.

Статья поступила в редакцию 31.07.18.

Рецензент: к.т.н. филиала ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи»

Смирнов С.О.

Статья принята к публикации 12.11.18.

Сведения об авторах:

Базаркин Андрей Юрьевич, ст. науч. сотрудник Лаборатории качества и безопасности пищевой продукции Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования - филиала Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, e-mail: audit@vniitek.ru.

Bazarkin Andrey Yurievich, Senior scientist of the Lab. "Food Quality and Safety", Gorbатов All-Russian Research Institute of Preservation Technology – Branch of Federal Scientific Center of Food Systems of RAS, e-mail: audit@vniitek.ru.

Самойлова Елена Александровна, мл. науч. сотрудник Лаборатории качества и безопасности пищевой продукции Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования - филиала Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, тел.: 8-495-541-08-92.

Samoilova Elena Alexandrovna, Junior scientific assistant of the Lab. "Food Quality and Safety", Gorbатов All-Russian Research Institute of Preservation Technology – Branch of Federal Scientific Center of Food Systems of RAS, phone: 8-495-541-08-92.