

С. С. Виноградова, Р. Ф. Тазиева, И. О. Исхакова

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМИТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Ключевые понятия:* «питтинговая коррозия», «имитационная модель», «автоколебательный режим».

*Рассмотрена имитационная модель локального растворения хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях. Предложена методика определения параметров имитационной модели для автоколебательного режима растворения. Проведен статистический анализ параметров имитационной модели, согласно которому продолжительности периодов пассивности и времена жизни питтингов должны описываться функциями плотности распределения вероятностей. Разработана модифицированная версия имитационной модели.*

*Key-words:* pitting corrosion, simulation model, autooscillation regime.

*Simulation model of localized dissolution of stainless steels under galvanostatic condition is considered. The technique of determination of the simulation model parameters for autooscillation regime is suggested. Statistical analysis of simulation model parameters is carried out. According this analysis periods of pit growth and passivation should be described as density function. Modified version of simulation model is developed.*

Локальное разрушение металлов в виде отдельных точечных поражений (питтинговая коррозия) является одним из самых опасных видов коррозии. Питтинговой коррозии подвергаются пассивирующиеся металлы и сплавы, такие как хромоникелевые стали, никель, алюминий и другие, эксплуатируемые в морской воде, атмосфере и почве [1].

Прогнозирование питтинговой коррозии основано на результатах долговременных испытаний в естественных условиях эксплуатации металла, на результатах ускоренных испытаний в лабораторных условиях при экспонировании образцов в модельных растворах повышенной агрессивности или на результатах ускоренных электрохимических испытаний.

Одним из электрохимических методов ускоренных испытаний является метод заряжения (гальваностатической поляризации), предложенный И. Л. Розенфельдом [2], который дает возможность по флуктуациям потенциала (кривым потенциал-время) выявить склонность сплава к питтинговой коррозии.

Гальваностатический метод (в соответствии с ГОСТ 9.912 – 89) является основным электрохимическим методом оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии, однако при этом определяется одна плотность тока (наименьшая плотность тока, при которой образуются стабильные питтинги) и одно значение потенциала (минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии). Анализ флуктуаций потенциала при использовании меньших по величине значений плотности тока, не приводящих к развитию устойчивых питтингов, позволяет получить информацию о поведении металлов в других режимах растворения. В зависимости от плотности поляризующего тока различают: автоколебательный режим, пограничный режим, режим развития устойчивых питтингов.

В автоколебательном режиме растворения (активно-пассивное состояние поверхности) происходит возникновение активных центров и их пассивация, что проявляется флуктуациями потенциала, частота которых относительно велика. В пограничном режиме растворения (чередование локально-активного и активно-пассивного состояния поверхности) также наблюдаются флуктуации потенциала, однако поверхность металла более длительное время находится в локально-активном состоянии, что проявляется появлением горизонтальных участков на хронопотенциограммах. При развитии устойчивых питтингов (локально-активное состояние поверхности) флуктуации потенциала практически исчезают.

Склонность сплава к питтинговой коррозии характеризуют частотой колебаний потенциала, потенциалами активирования и пассивирования поверхности [2].

Для получения информации, характеризующей особенности локального растворения изучаемых сталей в гальваностатических условиях разработаны имитационные модели [3], в которых питтинговую коррозию рассматривают как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по металлической поверхности. Выделяют следующие состояния поверхности: пассивное состояние (питтинги отсутствуют); развитие мелких питтингов; развитие крупных питтингов, сопровождающееся или не сопровождающееся ростом и репассивацией мелких питтингов; рост устойчивого - «бессмертного» питтинга [4]. В каждый момент времени электрод находится в одном из состояний, а переход в другое состояние происходит мгновенно, за исключением состояния, в котором наблюдается рост «бессмертного» питтинга. Это состояние поглощающее, попав в него, система уже не может перейти в другое состояние.

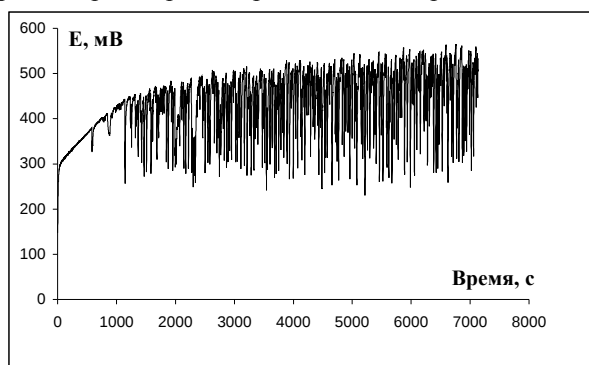
Цель данной работы заключалась в совершенствовании имитационной модели для автоколебательного режима растворения хромоникелевых сталей на основании детального статистического анализа ее параметров.

Методику получения статистических характеристик параметров модели отработывали, используя экспериментальные данные, полученные для стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,06 г/л  $K_3Fe(CN)_6$ .

Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Исследования проводили в диапазоне плотностей тока от 0,35 до 1 мкА/см<sup>2</sup>.

Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата «IPC – Pro» и персонального компьютера.

Типичная хронопотенциограмма стали 12Х18Н10Т, отражающая процессы «зарождения – пассивации» питтингов в автоколебательном режиме растворения представлена на рис. 1.



**Рис. 1 – Хронопотенциограмма стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,06 г/л  $K_3Fe(CN)_6$ , при плотности тока 0,35 мкА/см<sup>2</sup>**

Исходными данными для расчета параметров имитационной модели питтинговой коррозии служили экспериментальные значения потенциала, полученные в условиях гальваностатической поляризации с шагом дискретизации 1 с. Программное обеспечение для расчета параметров модели разработано с применением объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework.

#### **Алгоритм работы программы**

1. Расписывается, в каких состояниях («Р»-пассивное состояние или «G»-состояние, в котором развивается питтинг) находилась система в каждый промежуток времени. Для этого с использованием импортируемых экспериментальных данных последовательно рассматриваются два соседних значения потенциала и в зависимости от соблюдения условия  $E_i < E_{i+1}$  или  $E_i > E_{i+1}$  производится оценка состояния.
2. Определяются и рассчитываются:

- моменты формирования и пассивации питтингов (максимумы и минимумы на хронопотенциограмме);
  - продолжительности периодов развития питтингов и периодов пассивности;
  - скорости нарастания и спада потенциала;
  - минимальный и максимальный потенциалы.
3. Проводится статистическая обработка полученных данных:
    - производится подсчет количества питтингов, продолжительность жизни которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества питтингов в зависимости от продолжительности их жизни. Устанавливается функция распределения продолжительности формирования питтингов;
    - производится подсчет количества периодов пассивности, продолжительность которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества периодов пассивности в зависимости от их продолжительности. Устанавливается функция распределения продолжительности периодов пассивности между появлениями питтингов;
    - рассчитываются средние значения продолжительности развития питтингов и средние значения продолжительности периодов пассивации внутри каждого интервала;
    - рассчитываются средние значения скорости нарастания и спада потенциала (по интервалам от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д.);
    - устанавливается зависимость между продолжительностью роста питтингов и скоростью спада потенциала, отражающего процесс развития питтинга.
    - устанавливается зависимость между продолжительностью периода пассивности и скоростью нарастания потенциала в этот период.

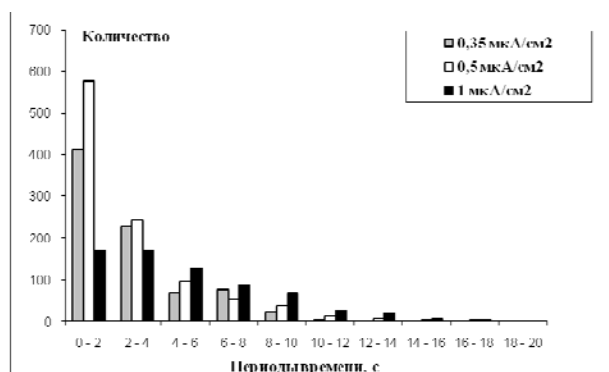
Часть результатов расчета параметров имитационной модели (гистограмма распределения питтингов по продолжительности «жизни» и зависимость средней скорости спада потенциала от продолжительности «жизни» питтинга) для хромоникелевой стали 12Х18Н10Т при трех плотностях тока (0,35 мкА/см<sup>2</sup>, 0,5 мкА/см<sup>2</sup>, 1 мкА/см<sup>2</sup>) показана на рис. 3.

Анализ результатов расчета показал:

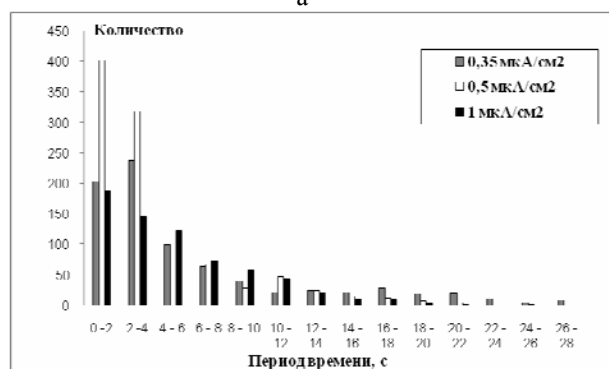
- распределения питтингов по продолжительности «жизни» и распределение периодов пассивности по их продолжительности не являются равномерными, что дает основание ввести в имитационную модель соответствующее дополнение: мелкие питтинги и паузы между

питтингами имеют случайные продолжительности жизни соответственно  $t$  и  $\tau$ , описываемые функциями плотности распределения вероятностей  $f(t)$ .

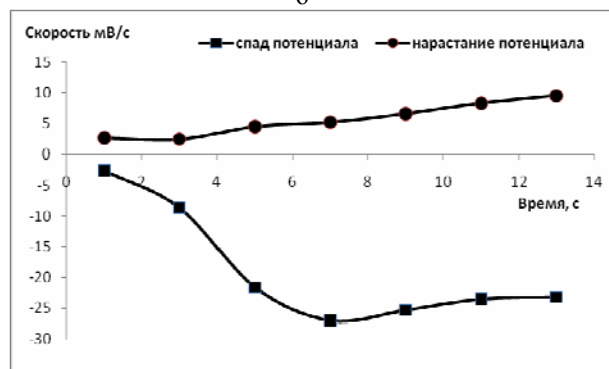
- наличие зависимости между продолжительностью роста питтингов и средней скоростью спада потенциала, а также зависимости между продолжительностью периода пассивности и средней скоростью нарастания потенциала, дает основания ввести в модель отношения между этими величинами.



а



б



в

**Рис. 3 (а) - Гистограмма распределения питтингов по продолжительности «жизни»; (б) - Гистограмма распределения периодов пассивности по их продолжительности; (в) - Зависимость скоростей нарастания и спада потенциала от продолжительности периодов пассивности и развития питтингов**

Таким образом, проведенный статистический анализ параметров имитационной модели позволил разработать модифицированную версию модели для автоколебательного режима растворения хромоникелевых сталей.

## Литература

1. Колотыркин, Я. М. Основы теории развития питтингов/ Я. М. Колотыркин, Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНТИ, 1982. - Т.9. - С. 88-139.
2. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов// Издательство «Металлургия». -М., 1969. – С. 448.
3. Виноградова, С.С. Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии/ С.С.Виноградова, Р.Ф. Тазиева, Р.А. Кайдриков// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. –№8. – С. 313-319.
4. Кайдриков, Р.А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р.А. Кайдриков, С.С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2010. – №4. – С. 212-217.